

313

Irma Mäkinen, Olli Järvinen, Kaija Korhonen,
Teemu Näykki, ja Markku Ilmakunnas

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 3b/2004

Epäorgaaniset yhdisteet vedestä

313

Irma Mäkinen, Olli Järvinen, Kaija Korhonen,
Teemu Näykki, ja Markku Ilmakunnas

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 3b/2004

Epäorgaaniset yhdisteet vedestä

Pätevyyskokeen järjestää:
Suomen ympäristökeskus, laboratorio
Halkuninmaantie 6, 00430 Helsinki
puh. (09) 403 000, telekopio (09) 4030 0890

SBN 952-11-1905-5
ISSN 1455-0792

Painopaikka: Edita Prima Oy
Helsinki 2004

SISÄLLYSLUETTELO

	SIVU
1 JOHDANTO	4
2 TOTEUTUS	4
2.1 Pätevyyskokeen järjestäjä ja vastuhenkilöt	4
2.2 Osallistujat	4
2.3 Näytteet	4
2.4 Laboratorioilta saatu palaute	5
2.5 Analyysimenetelmät	5
2.6 Tulosten käsittely	5
2.6.1 Harha-arvotestit	5
2.6.2 Vertailuarvon asettaminen ja sen mittausepävarmuus	5
2.6.3 Kokonaiskeskihajonnalle asetettu tavoitearvo	6
2.6.4 z-arvo	6
2.7 Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet	6
3 TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI	7
3.1 Tulosten tarkastelu	7
3.2 Eri menetelmien vaikutus tuloksiin	7
3.3 Laboratorioiden pätevyyden arviointi	8
3.5 Pätevyyskokeen tulokset EU/CoEPT-hankkeessa	8
4 YHTEENVETO	9
5 SUMMARY	10
KIRJALLISUUS	10
LIITTEET	
Liite 1. Pätevyyskokeeseen 3b/2004 osallistuneet laboratoriot	11
Liite 2. Näytteet ja niiden sertifikaatti sekä vertailuarvot	12
Liite 3. Laboratorioiden ilmoittamat tulokset	13
Liite 4. Laboratorioilta saatu palaute	14
Liite 5.1 Analyysimenetelmät	15
Liite 5.2. Analyysimenetelmien mukaan ryhmitetyt laboratorioiden tulokset	16
Liite 6. Laboratorioiden menettelyt mittausepävarmuuden arvioimiseksi	20
Liite 7. Tuloksissa esiintyviä käsitteitä	24
Liite 8. Laboratoriokohtaiset tulokset	26
Liite 9. Tulokset ja niiden mittausepävarmuudet	31
Liite 10. Yhteenveto z-arvoista	35
KUVAILELEHTI	36
DOCUMENTATION PAGE	37
PRESENTATIONBLAD	38

1 Johdanto

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti maaliskuussa 2004 pätevyyskokeen epäorgaanisia yhdisteitä vesistä määrittäville ympäristölaboratorioille. Pätevyyskoe oli osa EU/CoEPT- hanketta "Comparability of the Operation and Evaluation Protocols of European Proficiency Testing Schemes" (1). Pätevyyskokeessa määritettiin sertifioiduista vertailumateriaaleista kloridi (Cl), sulfaatti (SO₄), nitraatti (NO₃), natrium (Na), kalsium (Ca), magnesium (Mg), rauta (Fe), kadmium (Cd), lyijy (Pb) ja strontium (Sr).

Pätevyyskokeen järjestämisessä on noudatettu ISO/IEC Guide 43-1 mukaisia suosituksia (2), ILACin pätevyyskokeiden järjestäjille antamia ohjeita (3) ja ISO:n standardiluonnosta ISO/DIS 13528 pätevyyskokeiden tulosten tilastollista käsittelyä varten (4).

2 Toteutus

2.1 Pätevyyskokeen järjestäjä ja vastuuhenkilöt

Pätevyyskokeen järjesti:
Suomen ympäristökeskus, laboratorio
Hakuninmaantie 6, 00430 Helsinki
puh. (09) 403 000 ja
telekopio (09) 4030 0890.

Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt olivat:
Irma Mäkinen, koordinaattori
Sami Huhtala, tekninen koordinaattori
Olli Järvinen, analytiikan asiantuntija (metallit, Na, Ca ja Mg)
Kaija Korhonen, analytiikan asiantuntija (Cl, SO₄)
Teemu Näykki, analytiikan asiantuntija (NO₃).

2.2 Osallistujat

Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 29 laboratoriota. Laboratorioista 90 % käytti akkreditoituja analyysimenetelmiä.

Pätevyyskokeeseen osallistuneet laboratoriot on esitetty liitteessä 1.

2.3 Näytteet

Näytteet olivat EU/CoEPT- hankkeeseen osallistuvilla pätevyyskokeiden järjestäjille toimitettuja, sertifioituja vertailumateriaaleja. Yleisten epäorgaanisten yhdisteiden ja metallien määrittämistä varten toimitettiin eri näytteet (liite 2).

Näytteet toimitettiin laboratorioille 22.3.2004 postitse pikapakettina. Näytteet olivat perillä seuraavana päivänä.

Näytteet pyydettiin analysoimaan 5.8.2004 mennessä.

Tulokset pyydettiin palauttamaan 9.8.2004 mennessä (liite 3). Alustavat tuloslistat toimitettiin laboratorioille viikolla 38 (2004).

2.4 Laboratorioilta saatu palaute

Palautteet liittyivät tulosten toimittamiseen ja ilmoittamiseen (liite 4).

2.5 Analyysimenetelmät

Pätevyyskokeeseen osallistuneiden laboratorioiden käyttämät analyysimenetelmät on esitetty liitteessä 5.1.

Na-määritys tehtiin pääasiassa FAAS-menetelmällä. Osa laboratorioista käytti määrityksen ionikromatografista mittausta, tai muita menetelmiä.

Kalsiumin ja magnesiumin määrityksessä käytettiin FAAS-menetelmää, titrimetristä menetelmää tai muita menetelmiä.

Kloridin määritykseen käytettiin IC-menetelmää tai titrimetristä menetelmää tai muita menetelmiä.

Sulfaatin määritykseen käytettiin IC-menetelmää, turbidimetristä tai nefelometristä menetelmää sekä muita menetelmiä.

Kadmiumin, lyijyn, raudan ja strontiumin määritykseen käytettiin GFAAS-menetelmää, IC-MS- tai ICP-OES-mittausta tai muita menetelmiä.

Nitraattitypen määritykseen käytettiin pääasiassa mittausta automaattisella analysaattorilla tai IC-menetelmää.

2.6 Tulosten käsittely

2.6.1 Harha-arvotestit

Aineiston normaalisuus tarkistettiin Kolmogorov-Smirnov-testillä. Tulosaineistosta poistettiin mediaanista merkitsevästi poikkeavat tulokset (Hampel-testi). Harha-arvojen testaaminen tehtiin 95 % merkitsevyystasolla.

2.6.2 Vertailuarvon asettaminen ja sen mittausepävarmuus

Vertailuarvona (engl. assigned value) käytettiin laboratorioiden tulosten robusti-keskiarvoa (liite 2). Sertifioituja arvoja ei käytetty vertailuarvona, koska tämän pätevyyskokeen tuloksista lasketun vertailuarvon mittausepävarmuus oli useimmissa tapauksissa pienempi kuin sertifioidun arvon mittausepävarmuus. Robusti-keskiarvo oli lyijyä lukuun ottamatta sertifioidulla pitoisuusalueella. Strontiumin määrityksessä vertailuarvona käytettiin sertifioitua arvoa, koska sen määrittämiseen osallistui vain neljä laboratoriota. Myös sille laskettu robusti-keskiarvo oli sertifioidulla pitoisuusalueella.

Vertailuarvon mittausepävarmuus arvioitiin tulosaineistoista laskettujen robusti-keskihajontojen avulla.

2.6.3 Kokonaiskeskiahjonnalle asetettu tavoitearvo

Kokonaiskeskiahjonnalle asetettuja tavoitearvoja (10 % - 20 %, 95 % merkitsevyystasolla) arvioitaessa huomioitiin juomavesien analysointiin annetut tavoitearvot. Raudan, lyijyn ja kadmiumin määrittämisessä huomioitiin myös näytteiden suhteellisen pienen pitoisuus (taulukko 2 ja liite 8).

2.6.4 z -arvo

Tulosten arvioimiseksi laskettiin kunkin laboratorion tuloksille z-arvo (engl. z score), jonka laskeminen on esitetty liitteessä 7.

z-arvon perusteella laboratorion tuloksia voidaan pitää:

$ z \leq 2$	”tydyttävät” tulokset
$2 < z \leq 3$	”kyseenalaiset” tulokset
$ z > 3$	”ei-tydyttävät” tulokset.

Määritys- ja näytekohtaisesti z-arvot on esitetty numeerisina lukuarvoina laboratorikohtaisissa tulostaulukoissa liitteessä 8 sekä yhteenvetona liitteessä 10. Järjestävän laboratorion (SYKE) tunnus pätevyyskokeen tuloksissa on 2.

Taulukko 1. Yhteenveto pätevyyskokeen 3b/2004 tuloksista

Table 1. Summary of the proficiency test 3b/2004

Analyte	Sample	Unit	Ass. val.	Mean	Mean rob.	Md	SD rob	SD rob, %	Num of labs	2*Targ SD%	Accepted z-val%
Ca	V1	mg/l	60	60,35	60,03	59,55	2,97	4,9	29	10	86
Cd	V2	µg/l	1,22	1,21	1,22	1,2	0,13	10,3	24	20	83
Cl	V1	mg/l	22,9	22,87	22,92	22,9	0,87	3,8	29	10	93
Fe	V2	µg/l	177	178,23	177,3	175,5	12,27	6,9	28	15	89
Mg	V1	mg/l	33,3	33,37	33,33	33,25	0,95	2,8	28	10	93
Na	V1	mg/l	12,1	12,1	12,11	12,1	0,36	3	27	10	96
NO3	V1	mg/l	29	28,79	28,98	28,99	0,68	2,3	29	10	90
Pb	V2	µg/l	15,5	15,45	15,49	15,6	2,05	13,2	24	15	74
SO4	V1	mg/l	10,7	10,73	10,72	10,7	0,44	4,1	28	10	93
Sr	V2	µg/l	24	24,9	24,78	24,55	2,1	8,5	4		

Ass. val.	vertailuarvo
Mean	keskiarvo
Mean rob	robusti-keskiarvo
Md:	mediaani
SD rob:	robusti-keskihajonta
SD rob %:	robusti-keskihajonta prosentteina
2*Targ. SD%	kokonaiskeskiahjonnan tavoitearvo z-arvoa laskettaessa (95 % merkitsevyystaso)
Num of Labs	laboratorioiden lukumäärä
Accepted z-val%	tydyttävät z arvot: niiden tulosten osuus (%), joissa $ z \leq 2$

2.7 Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet

Laboratorioita pyydettiin ilmoittamaan mittausepävarmuus prosentteina erikseen jokaiselle näytteelle. Laboratorioista 69 % ilmoitti mittausepävarmuuden suurimmalle osalle tuloksistaan.

Yleisin menettely mittausepävarmuuden arvioinnissa oli validointitulosten ja sisäisen laadunohjaustulosten käyttäminen tai pelkästään laadunohjaustulosten käyttäminen (liite 6) Mittausepävarmuus vaihteli yleensä 5 % - 15 %, mutta lyijylle se oli suurempi, 10 % - 20 %. Joitakin poikkeavan suuria arvioita esiintyi useimmissa määrityksissä laboratorion suoriutumiseen verrattuna (liite 9). Mittausepävarmuuden suuruuteen ei arviointimenetelyllä ollut juuri vaikutusta.

3 Tulokset ja niiden arviointi

3.1 Tulosten tarkastelu

Tulosaineistosta (analyytti/näyte-aineisto) poistettiin harha-arvotestauksessa enintään kaksi tulosta (liite 8).

Tulosten robusti-keskihajonta oli yleensä huomattavasti pienempi kuin 10 % (taulukko 1). Hajonta oli tätä suurempi kadmiumin määrityksessä (10 %) ja lyijyn määrityksessä (13 %). Tässä pätevyyskokeessa näytteinä olleiden sertifioitujen materiaalien, näytteen V1 pitoisuudet olivat suurempia kuin aikaisemmissa pätevyyskokeissa sekä suomalaisista vesistä määritettävät pitoisuudet. Raudan, kadmiumin ja lyijyn määrittämiseksi toimitetussa näytteessä V2 pitoisuudet vastasivat aikaisemmin vertailtavana olleita näytteitä.

Laboratorioita pyydettiin toimittamaan kahden rinnakkaismäärityksen tulokset. Laboratorion tulosten sisäinen hajonta (s_w , repeatability) oli enintään 3,4 % ja laboratorioden tulosten välinen hajonta (s_b , reproducibility) oli enintään 10 %. Näiden suhde (s_b/s_w) oli 1,4 % - 7,5 % ja vain harvoissa tapauksissa se oli < 3 , mitä voidaan pitää suosituksena ko. suhteelle. Tulosten hajonta riippui pääasiassa laboratorioden välisestä hajonnasta.

Taulukko 2. Yhteenvedo rinnakkaismääritysten tuloksista (ANOVA-ksäsitely)

Table 2. Summary of the duplicate determinations (ANOVA statistics)

Analyte	Sample	Unit	Ass. val.	Mean	Md	sw	sb	st	sw %	sb %	st %	2*Targ SD %	Num of labs	Accepted z-val %
Ca	V1	mg/l	60	60,35	59,55	0,7804	3,008	3,108	1,3	5	5,2	10	29	86
Cd	V2	µg/l	1,22	1,212	1,22	0,02782	0,1514	0,1539	2,3	12	13	20	23	83
Cl	V1	mg/l	22,9	22,87	22,9	0,4087	0,8994	0,9879	1,8	3,9	4,3	10	29	93
Fe	V2	µg/l	177	178,2	175	6,121	14,98	16,19	3,4	8,4	9,1	15	28	89
Mg	V1	mg/l	33,3	33,37	33,35	0,269	1,318	1,345	0,81	4	4	10	28	93
Na	V1	mg/l	12,1	12,1	12,1	0,2294	0,3135	0,3884	1,9	2,6	3,2	10	27	96
NO3	V1	mg/l	29	28,79	28,9	0,2369	1,396	1,416	0,82	4,8	4,9	10	29	90
Pb	V2	µg/l	15,5	15,45	15,6	0,3356	1,603	1,638	2,2	10	11	15	23	74
SO4	V1	mg/l	10,7	10,73	10,75	0,2125	0,4516	0,4991	2	4,2	4,7	10	28	93
Sr	V2	µg/l	24	24,9	24,55	0,2787	2,067	2,085	1,1	8,3	8,4		4	

Ass. val - assigned value, Md - median, sw - repeatability standard error, sb - standard error between laboratories, st - reproducibility standard error

3.2 Eri menetelmien vaikutus tuloksiin

Eri menetelmillä saatujen tulosten keskiarvot eivät eronneet tilastollisesti merkitsevästi toisistaan. Yleensä määrityksissä oli käytetty pääasiallisesti yhtä menetelmää. Muiden menetelmien osuus oli vähäinen (liite 5.2). Tulosten toimituksessa laboratoriot eivät olleet yksilöineet menetelmävaihtoehtoa "muu menetelmä".

Raudan ja kalsiumin määrityksessä tulosten hajontaa esiintyi pääasiassa FAAS-menetelmällä saaduissa tuloksissa. Raudan määrityksessä pitoisuus oli suhteellisen pieni, 177 µg/l. Magnesiumin ja natriumin määrityksessä samalla mittauksella saaduissa tuloksissa vaihtelu oli huomattavasti pienempi.

Lyijyn määrittämisessä tulosten hajonta oli suurin tässä pätevyyskokeessa. Hajonta johtui pääasiassa GFAAS-mittauksella saatujen tulosten hajonnasta. Näytteen V2 pitoisuus ($15,5 \mu\text{g/l}$) oli kuitenkin optimaal alueella GFAAS-mittauksessa. ICP-MS-määrittämisessä oli yksi poikkeava tulos, kaksi muuta tulosta vastasivat hyvin vertailuarvoa. Kadmiumin määrittämisessä vaihtelu johtui myös pääasiassa GFAAS-mittauksella saatujen tulosten vaihtelu.

Kloridin, sulfaatin ja nitraatin määrittämisessä varsinkin IC-menetelmällä saadut tulokset olivat toistettavia eri laboratorioissa eikä selviä eroja eri menetelmillä saaduissa tuloksissa ollut todettavissa.

3.3 Laboratorioiden pätevyyden arviointi

Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 29 laboratorioita. Koko tulosaineistosta oli tyydyttäviä 89 %, kun vertailuarvosta sallittiin 10-20 % poikkeama (95 % merkitsevyystaso).

Eniten tyydyttäviä tuloksia (> 90 %) oli kloridin, natriumin, magnesiumin ja sulfaatin määrittämisessä, kun taas lyijyn ja kadmiumin määrittämisessä tyydyttäviä tuloksia oli vähiten (74 % ja 83 %).

Laboratorioiden ilmoittamissa mittausepävarmuuksissa esiintyi jonkin verran vaihtelua. Joitakin suhteellisen suuria mittausepävarmuuksia esiintyi osallistujien suoriutumiseen verrattuna.

Pätevyyskokeen tuloksista laskettu vertailuarvon mittausepävarmuus oli pienempi kuin sertifioitujen arvon mittausepävarmuus kadmiumin ja lyijyn tuloksia lukuun ottamatta.

3.4 Pätevyyskokeen tulokset EU/CoEPT-hankkeessa

Pätevyyskoe SYKE 3b/2004 oli osa EU-hanketta CoEPT/Water, jonka tarkoitus oli pätevyyskokeiden järjestämisen harmonisointi Euroopassa. Hankkeen ensimmäisessä vaiheessa osallistuneille järjestäjille toimitettiin tulosaineistoja, joiden avulla tarkistettiin eri järjestäjien tulosten käsittelymenettelyjen yhtäläisyyksiä ja eroavaisuuksia. Hankkeen toisessa vaiheessa kullekin järjestäjälle toimitettiin näytteet, jotka kukin järjestäjä jakoi omille asiakkailleen.

Hankkeen toiseen vaiheeseen eli ko. pätevyyskokeisiin osallistui 10 järjestäjää yhdeksästä eri Euroopan maasta. Tuloksia oli toimitettu yhteensä n. 250 laboratoriosta. Alustavien tulosten perusteella:

- Vertailuarvot olivat yhteneväisiä eri järjestäjien kesken. Poikkeuksena oli sähkönjohtavuus, jonka tuloksissa oli eroja mittauslämpötilan suhteen. Osa järjestäjistä raportoi tulokset lämpötilassa 20°C ja osa lämpötilassa 25°C .
- Laboratorioiden toimittamat tulokset olivat yhteneväisiä eri Euroopan maissa.
- Pätevyyden arvioinnissa esiintyi vaihtelua. Noin 50 % järjestäjistä käytti talousvesidirektiivissä esitettyjä tavoitteita tulosten toistettavuudelle ja tarkkuudelle, mutta direktiiviä oli tulkittu eri tavoin. Pätevyyttä arvioitaessa varsinkin pienissä pitoisuuksissa poikettiin talousvesidirektiivissä asetetuista tavoitteista.
- Vertailuarvon mittausepävarmuutta ei yleensä esitetä vielä eurooppalaisissa pätevyyskokeissa. Tässä hankkeessa arvio pyydettiin tekemään. Arviot olivat suhteellisen yhteneväisiä yhtä poikkeusta lukuun ottamatta.

Harmonisoinnin tarvetta eri pätevyyskokeiden järjestäjien kesken esiintyy edelleen kriteerien asettamisessa pätevyyden arvioimiseksi.

4 Yhteenveto

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti maaliskuussa 2004 pätevyyskokeen epäorgaanisia yhdisteitä vesistä määrittäville ympäristölaboratorioille. Pätevyyskoe oli osa EU/CoEPT- hanketta "Comparability of the Operation and Evaluation Protocols of European Proficiency Testing Schemes". Pätevyyskokeessa määritettiin sertifioituista vertailumateriaaleista kloridi, sulfaatti, nitraatti, natrium, kalsium, magnesium, rauta, kadmium, lyijy ja strontium. Pätevyyskokeeseen osallistui 29 laboratoriota.

Vertailuarvona käytettiin laboratorioiden tulosten robusti-keskiarvoa. Poikkeuksena oli strontiumin määrittäminen, jossa vertailuarvona käytettiin sertifioitua pitoisuutta osallistujien pienen lukumäärän vuoksi.

Pätevyyskokeessa tulosten keskihajonta oli yleensä pienempi kuin 10 %. Eri analyysimenetelmillä saatujen tulosten väliset erot eivät olleet merkitseviä. Koko tulosaineistosta oli tyydyttäviä tuloksia 89 %.

Laboratorioiden ilmoittamissa mittausepävarmuuksissa esiintyi jonkin verran vaihtelua, joka oli itse laboratoriosta riippuvaista eikä niinkään arviointimenettelystä.

EU/CoEPT-hankkeen alustavien tulosten perusteella voidaan todeta, että vertailuarvo määrittäminen on suhteellisen yhteneväistä eri eurooppalaisten järjestäjien kesken. Myös eri laboratorioiden toimittamat tulokset olivat yhteneväisiä eri Euroopan maissa. Harmonisoinnin tarvetta eri pätevyyskokeiden järjestäjien kesken esiintyy edelleen kriteerien asettamisessa pätevyyden arvioimiseksi.

5 SUMMARY

On March 2004 the samples were distributed for the determination of chloride, sulphate, nitrate, sodium, calcium, magnesium, iron, cadmium, lead and strontium from water. The proficiency test was carried out in the frame work of the EU/CoEPT project "Comparability of the Operation and Evaluation Protocols of European Proficiency Testing Schemes". The samples were the certified reference materials. In total, 29 laboratories participated in the proficiency test.

The results of the participating laboratories are presented in Appendix 8 and the summary of the results is presented in Table 1. The average concentration, the robust mean value, the robust standard deviation and the coefficient of variation were calculated.

The performance of the participants was evaluated by using z scores (Appendices 8 and 10). The results were satisfied ($|z| \leq 2$), if they deviated less than 10 %- 20 % from the assigned value (the robust-mean of the data) at 95 % confidence level.

The analytical methods are presented in Appendix 5.1. There were small differences between the results reported using different analytical methods (Appendix 5.2).

Over a half of the participants (69 %) reported the method uncertainty (95 % confidence level) (Appendices 6 and 9). Some high measurement uncertainties were reported.

In this comparison 89 % of the results were satisfied when the deviation of 10 %- 20 % from the assigned value was accepted.

According to the preliminary results of the EU/CoEPT project it was obvious, that there was a good agreement between the assigned values obtained by different European PT providers. However, there was still some differences in performance rating. Harmonization of rating is needed in future.

KIRJALLISUUS

1. Comparability of the Operation and Evaluation Protocols of European Proficiency Testing Schemes. EU/CoEPT project, G7RT-CT-2002-05108 (Summary: www.eptis.bam.de).
2. Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison - Part 1: Development and Operation of Proficiency Testing Schemes, 1996. ISO/IEC Guide 43-1.
3. ILAC Guidelines for Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes, 2000. ILAC Committee on Technical Accreditation Issues. ILAC-G13:2000.
4. ISO/CD 13528. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. ISO 2002.

LIITE 1. PÄTEVYYSKOKEESEEN 3b/2004 OSALLISTUNEET LABORATORIOT*Appendix 1. Participants in the proficiency test 3b/2004*

Ekokem Oy Ab, Riihimäki
Espoon Vesi, Dämman, Espoo
Etelä-Pohjanmaan Vesitutkijat Oy, Ilmajoki
Geologian tutkimuskeskus, Geolaboratorio, Espoo
Helsingin kaupungin ympäristölaboratorio, Helsinki
Hortilab Oy, Närpiö
Hämeenlinnan seudun ktt:n ky, ympäristö- ja elintarvikelaboratorio, Hämeenlinna
Insinööritoimisto Paavo Ristola Oy, Hollola
Joensuun kaupungin elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Joensuu
Jyväskylän yliopisto, ympäristöntutkimuskeskus, Jyväskylä
Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry, Tampere
Kotkan kaupungin elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Kotka
Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Turku
Länsi-Suomen ympäristökeskus, Vaasa
Novalab Oy, Karkkila
Oulun kaupungin elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Oulu
Pohjois-Karjalan ympäristökeskus, Joensuu
Pohjois-Pohjanmaan ympäristökeskus, Oulu
PSV-Maa ja Vesi Oy, Oulu
Rauman ympäristölaboratorio, Rauma
Savo-Karjalan ympäristöntutkimus Oy, Kuopio
Savolab Oy, Mikkeli
Seinäjoen elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Seinäjoki
Suomen ympäristökeskuksen laboratorio, Helsinki
Säteri Oy, Valkeakoski
UPM-Kymmene Oyj, Tutkimuslaboratorio, Pietarsaari
UPM-Kymmene, Kaukas, Lappeenranta
Vammalan ja Äetsän khky, elintarvikelaboratorio, Vammala
Ääneseudun terveydensuojelulaboratorio, Äänekoski

LIITE 2. NÄYTTEET JA NIIDEN SERTIFIKAATTI SEKÄ VERTAILUARVOT*Appendix 2. Samples and their certificates*

Näytteet olivat sertifioituja materiaaleja (REL-304 ja REL 404), jotka oli valmistanut Laboratorio de Institutio Geologico e Minerio, Portugal

Näyte toimitettiin CoEPT-hankkeen koordinaattorin kautta kahdessa eri pullossa:

- 1l pullo (V1) oli luonnonvesi ns. yleisiä epäorgaanisia määrityksiä varten ja
- 500 ml luonnonvettä ja 20 ml liuosta metallien lisäystä varten; laimennos luonnonvedellä suhteessa 1:100 (näyte V2). Näytteen lopullisen valmistuksen teki osallistuva laboratorio.

Sertifikaatissa ilmoitetut pitoisuudet ja vertailuarvona käytetyt pitoisuudet mittausepävarmuuksineen (95 % merkitsevyystaso):

Analyytti	Sertifioitu arvo ja mittausepävarmuus	Järjestäjän laskema vertailuarvo ja mittausepävarmuus
Cl	22,1 ± 0,9 mg/l	22,9 ± 0,4 (2,7 %)
NO ₃	29 ± 1 mg/l	29 ± 0,3 (1,1 %)
SO ₄	10 ± 1 mg/l	10,7 ± 0,2 (1,9 %)
Ca	61 ± 2 mg/l	60,0 ± 1,4 (2,2 %)
Mg	34 ± 1 mg/l	33,3 ± 0,4 (1,3 %)
Na	11,8 ± 0,5 mg/l	12,1 ± 0,2 (1,7 %)
Fe	178 ± 10 mg/l	177 ± 5,7 (3,2 %)
Sr	24 ± 1 µg/l	(24,9 µg/l, vain 4 tulosta) ¹⁾
Cd	1,12 ± 0,06 µg/l	1,22 ± 0,07 (4,5 %)
Pb	14,4 ± 0,7 µg/l	15,5 ± 1,0 (6,6 %)

¹⁾ vertailuarvona käytetty sertifioitua arvoa

LIITE 3. LABORATORIOIDEN ILMOITTAMAT TULOKSET

Appendix 3. Results reported by the laboratories

Analyte	Sample	Unit	1			2			3			4			5			6		
Ca	V1	mg/l	57.72	57.75	4	56.5	56.5	4	64.0	63.0	1	57.6	58.2	4	60.3	59.9	4	64.5	64.4	1
Cd	V2	µg/l	1.366	1.369	3	1.22	1.20	3				1.25	1.26	2	1.30	1.25	3	1.17	1.18	2
Cl	V1	mg/l	23.5	24.1	1	23.32		1	24.8	25.8	5	22.15	22.40	1	22.6	22.3	5	23.1	23.0	4
Fe	V2	µg/l	173.3	172.8	3	165	167	2	182	182	1	164	162	3	175	176	2	172	176	2
Mg	V1	mg/l	31.22	31.19	4	31.8	31.8	4	32.7	32.7	1	32.9	33.0	4	34.0	35.0	4	33.2	33.2	1
Na	V1	mg/l	11.38	11.35	3	12.0	11.9	3	12.6	12.7	1	11.8	11.8	3	11.9	11.8	3	12.2	12.0	1
NO3	V1	mg/l	29.1	29.0	1	28.9	29.0	3	30.7	30.8	5	29.0	29.1	3	28.9	28.7	4	29.2	29.2	3
Pb	V2	µg/l	18.06	18.18	3	15.5	15.3	3				15.7	15.9	2	15.8	15.2	3	1.73	1.82	2
SO4	V1	mg/l	10.9	10.8	1	11.11	11.04	1				10.65	10.39	1	10.7	10.7	4	10.8	10.8	2
Sr	V2	µg/l	27.43	27.89	3	25.2	24.6	3				22.6	22.7	4	24.5	24.3	3			
Analyte	Sample	Unit	7			8			9			10			11			12		
Ca	V1	mg/l	41.9	41.8	1	60.9	60.2	1	59	59.1	1	55.30	55.10	1	57.2	57.5	1	64.5	64.0	4
Cd	V2	µg/l	1.06	1.05	2	1.44	1.35	2	1.24	1.25	2							1.51	1.49	2
Cl	V1	mg/l	23.1	23.3	1	24.9	24.3	1	22.1	22.1	1	22.74	22.40	4	23.0	23.1	3	22.9	22.9	1
Fe	V2	µg/l	166	166	2	181	184	4	200	203	1	160	160	1	200	206	1	173	173	3
Mg	V1	mg/l	33.2	33.2	1	32.9	33.5	1	32.9	33.1	1	33.60	33.65	1	33.1	33.1	1	36.3	35.8	4
Na	V1	mg/l	12.3	12.3	1	12.1	12.3	1	11.9	12.2	1	12.06	12.02	1	12.4	12.6	1	12.5	12.2	3
NO3	V1	mg/l	28.0	26.7	3	30.0	30.1	1	29.7	29.9	3	28.99	28.89	4	28.6	28.7	3	31.7		3
Pb	V2	µg/l	13.3	13.4	2	15.6	15.8	2	16.5	16.4	2							14.0	13.9	2
SO4	V1	mg/l	10.7	10.4	1	11.1	11.1	1	10.7	10.6	1	11.9	11.9	3	11.2	10.9	2	11.0	11.1	1
Sr	V2	µg/l																		
Analyte	Sample	Unit	13			14			15			16			17			18		
Ca	V1	mg/l	59.2	59.4	1	58.2	58.0	1	59.2	60.0	1	58.2	58.4	4	61.41	60.74	4	57.4	61.0	1
Cd	V2	µg/l	1.20	1.22	2	1.34		2	1.14	1.18	2	1.2	1.1	4	<4	<4	4	1.33	1.29	2
Cl	V1	mg/l	23.8	23.7	1	22.4	22.7	1	22.19	22.15	1	21.6	22.4	1	37.0	33.0	5	22.340	21.057	1
Fe	V2	µg/l	172	169	1				181	185	2	178	189	3	237	198	3	260	240	1
Mg	V1	mg/l	33.7	33.9	1	33.9	33.8	1	32.8	32.9	1	33.2	33.3	4	34.14	33.47	4	33.06	32.92	1
Na	V1	mg/l	12.2	12.1	1	12.1	12.1	1	11.7	11.7	1	12.8	11.6	3	12.44	11.71	3	13.0	13.0	1
NO3	V1	mg/l	29.3	29.4	3	27.5	27.5	3	28.3	28.7	3	28.7	28.9	1	43.4	44.3	5	25.91	25.72	1
Pb	V2	µg/l	15.1	16.1	2	17.26		2	16.8	16.8	2	14.4	13.4	4	<13	<13	4	15.8	15.4	2
SO4	V1	mg/l	10.4	10.6	1	10.9	10.7	1	10.26	10.31	1	10.8	11.7	1	11.04	11.08	4	10.899	10.959	1
Sr	V2	µg/l																		
Analyte	Sample	Unit	19			20			21			22			23			24		
Ca	V1	mg/l	62.820	63.450	1	57.2	57.3	4	62.7	63.0	3	63.5	59.7	1	60.4	61.0	1	59.8	59.4	3
Cd	V2	µg/l				0.873	0.857	5	0.894	0.837	2	1.27	1.30	2	1.2	1.2	2	1.17	1.16	2
Cl	V1	mg/l	22.348	22.096	1	22.6	22.7	1	23.8	23.8	1	23.7	22.9	1	23.4	23.4	1	23.1	23.1	1
Fe	V2	µg/l	198	200	2	171	169	4	171	163	1	179.4	179.8	1	145	142	1	180	170	1
Mg	V1	mg/l	36.135	35.583	1	16.6	16.7	4	29.6	29.0	3	34.9	34.2	1	34.1	33.8	1	33.7	33.9	3
Na	V1	mg/l				11.8	11.7	3	11.6	11.6	2	11.9	12.3	1	12.1	12.3	1	11.8	11.8	1
NO3	V1	mg/l	28.993	29.182	1	28.8	28.9	5	27.8	27.8	1	29.5	29.4	1	24.4	24.3	1	28.4	28.4	1
Pb	V2	µg/l				12.88	12.06	5	14.6	14.7	2	13.9	14.3	2	17.2	17.8	2	15.56	16.28	2
SO4	V1	mg/l	8.126	8.087	1	10.7	10.6	1	9.70	9.70	1	10.9	11.0	1	11.1	11.2	1	10.0	9.94	1
Sr	V2	µg/l																		
Analyte	Sample	Unit	25			26			27			28			29					
Ca	V1	mg/l	71.9	72.1	1	67.5	66.8	1	66.9	67.5	1	58.8	58.8	1	58.9	58.9	3			
Cd	V2	µg/l	1.12	1.12	2	1.25	1.20	2	1.36	1.37	2	0.76	0.70	2						
Cl	V1	mg/l	21.3	21.3	4	19.9	21.8	1	23.2	23.1	1	22.5	22.5	1	23.7	23.2	2			
Fe	V2	µg/l	183.1	189.8	2	176	175	2	166	170	1	203	198	5	172	175	2			
Mg	V1	mg/l	34.8	34.8	1	32.4	31.9	1	33.4	33.8	1	33.9	33.8	1						
Na	V1	mg/l	15.1	15.1	1	12.0	11.6	1	12.3	12.2	1	12.7	12.5	1						
NO3	V1	mg/l	29.2	29.4	4	29.3	29.2	3	28.8	28.9	3	28.7	28.8	1	31.8	30.9	4			
Pb	V2	µg/l	18.2	18.1	2	16.2	16.2	2	13.0	12.7	2	24.1	24.5	2						
SO4	V1	mg/l	11.1	11.1	3	9.57	10.6	1	10.0	9.62	1	10.7	10.6	1	10.6	10.7	3			
Sr	V2	µg/l																		

LIITE 4. LABORATORIOLTA SAATU PALAUTE*Appendix 3. Comments sent by the participants*

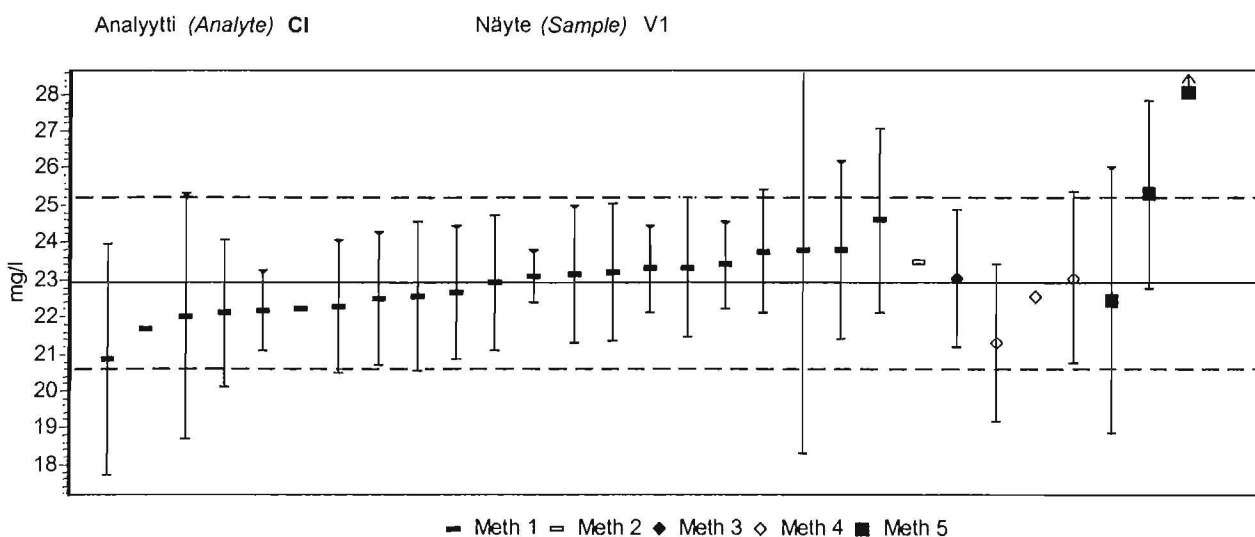
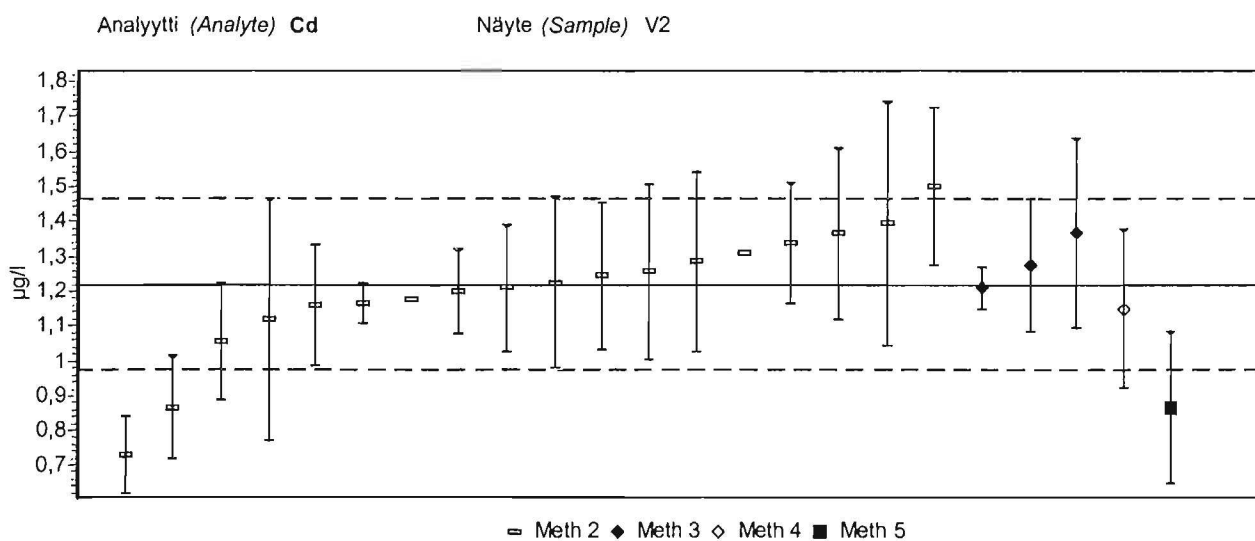
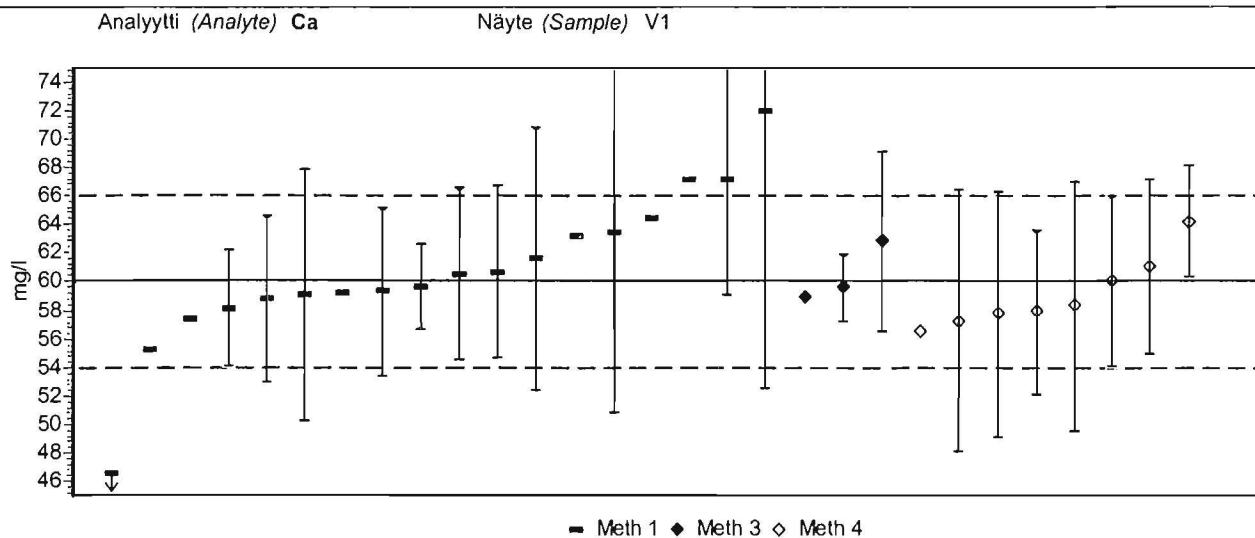
Laboratorio	Kommentit tuloksista	Toimenpide
18	Fe-tulokset ilmoitettu väärässä yksikössä.	Tulokset korjattu lopullisessa listauksessa.
15	Laboratorio ilmoitti 22.9.2004, ettei ollut saanut vielä alustavia tuloksia. Järjestäjiltä oli ko. laboratorion sekä kahden muun laboratorion tulokset jäänyt listaamatta.	Tulokset toimitettu välittömästi. Jatkossa toinen henkilö tarkistaa, että listauksessa on mukana kaikkien osallistujien tulokset.

LIITE 5.1 ANALYYSIMENETELMÄT*Appendix 5.1 Analytical methods*

Määrittäminen <i>Analyte</i>	Koodi <i>Code</i>	Menetelmä <i>Method</i>
Na	1	FAAS
	2	Liekkifotometri
	3	Muu menetelmä
Ca, Mg	1	FAAS
	2	IC
	3	Titrimetrinen
	4	Muu
Fe	1	FAAS
	3	ICP-OES
	4	Muu
Cl	1	IC
	2	Mohrin titraus
	3	Potentiometrinen titraus
	4	Merkurometrinen titraus
	5	Muu menetelmä
NO₃	1	IC
	2	Cd/Cu- tai Cd/Hg-pelkistys - manuaalinen mittaus
	3	SFS-EN ISO 13395 tai vastaava automaattinen mittaus
	4	Salisylaattimenetelmä
	5	Muu menetelmä
SO₄	1	IC
	2	Turbidimetria
	3	Nefelometria
Cd, Pb, Sr	1	FAAS
	2	GFAAS
	3	ICP-MS
	4	ICP-OES
	5	Muu

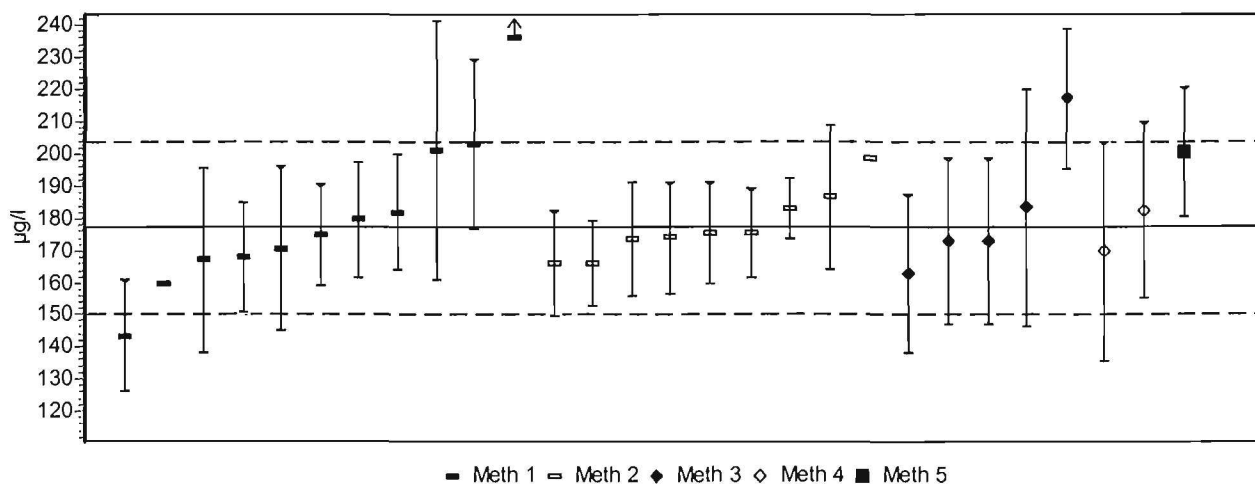
LIITE 5.2. ANALYYSIMENETELMIEN MUKAAN RYHMITELLYT TULOKSET

Appendix 5.2. Results grouped according to the methods



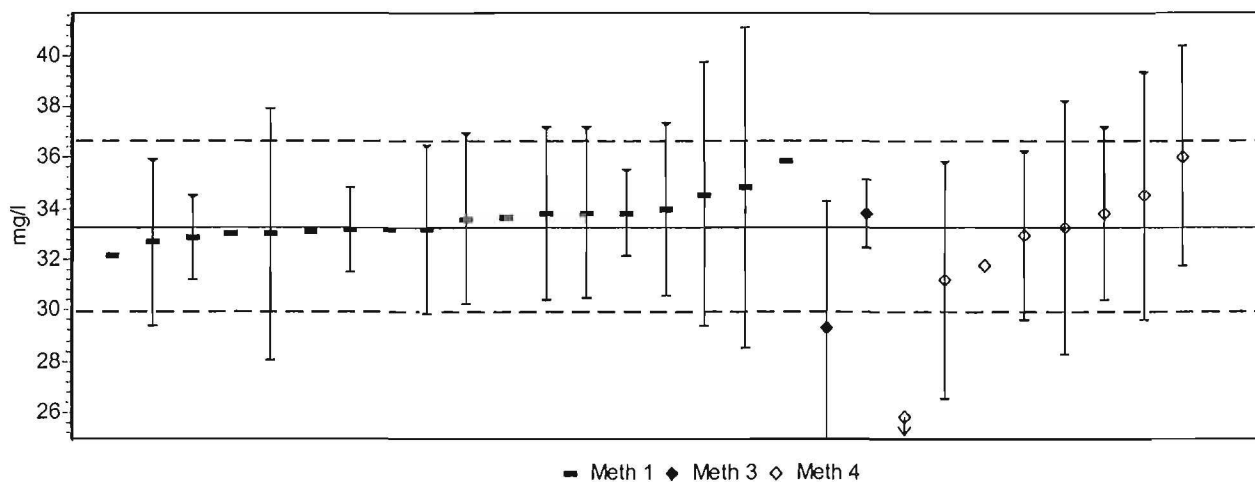
Analyytti (Analyte) Fe

Näyte (Sample) V2



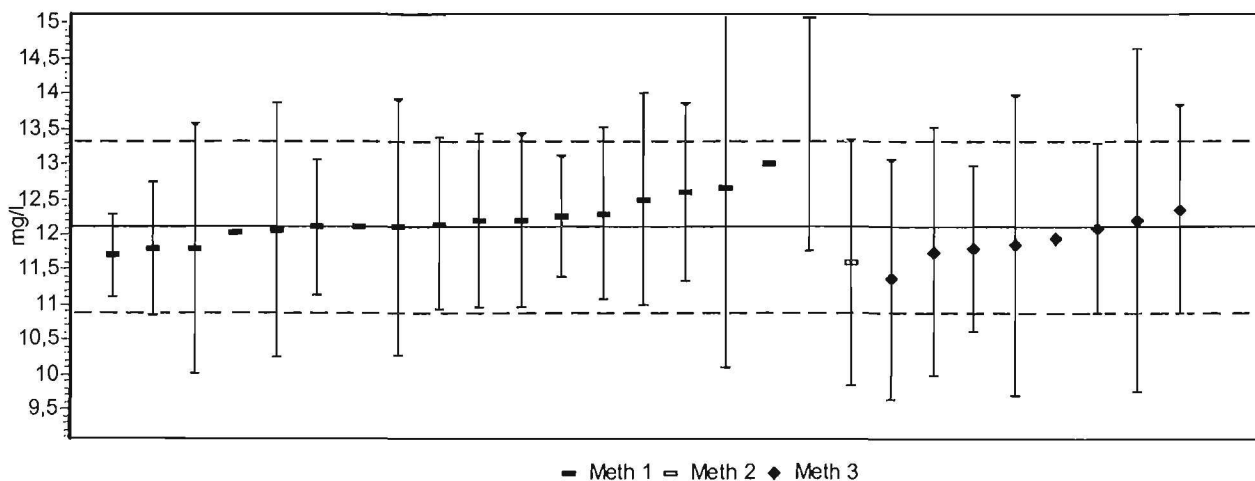
Analyytti (Analyte) Mg

Näyte (Sample) V1



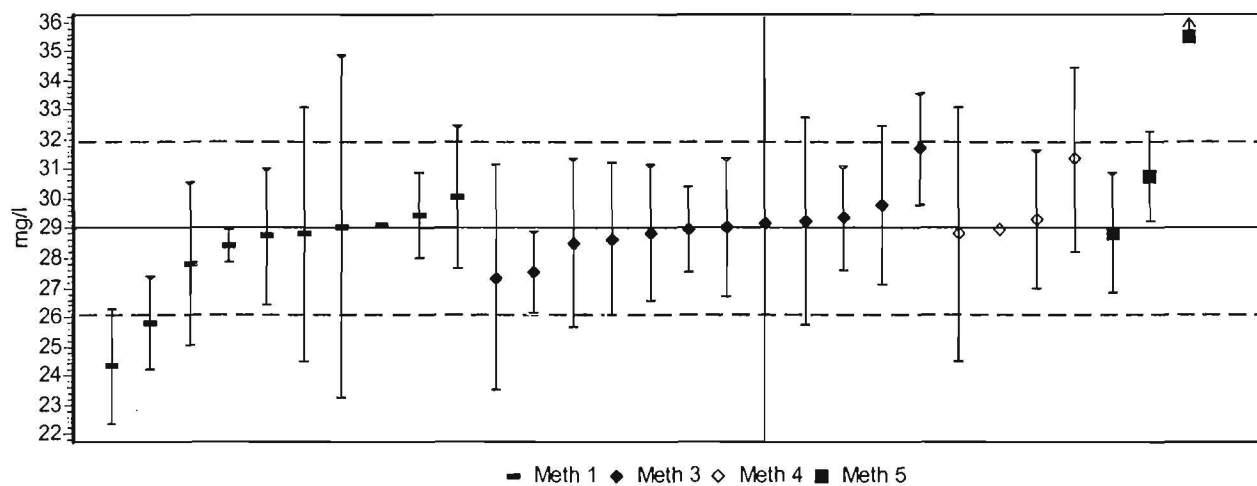
Analyytti (Analyte) Na

Näyte (Sample) V1



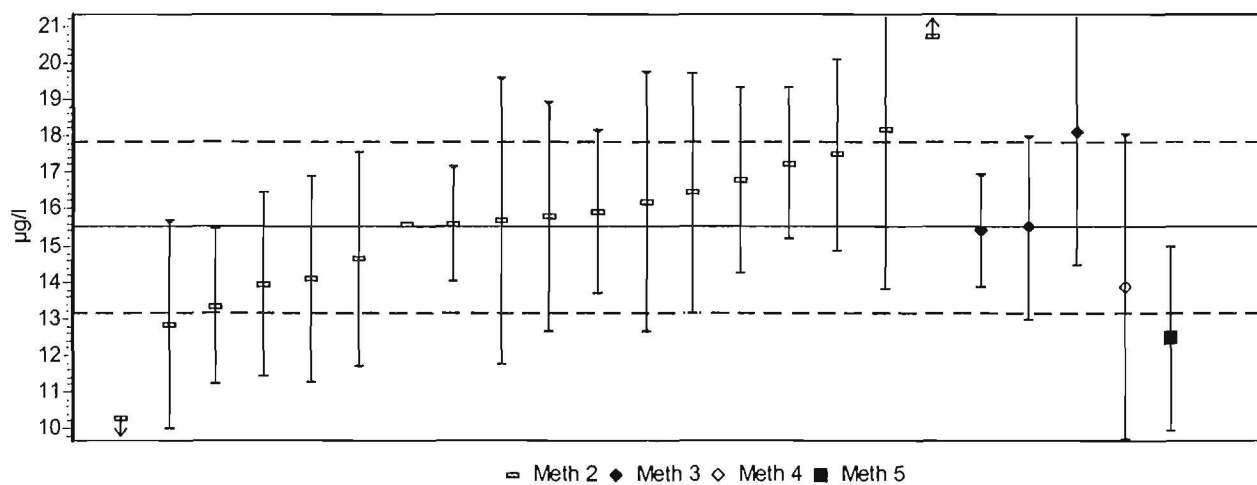
Analyytti (Analyte) NO3

Näyte (Sample) V1



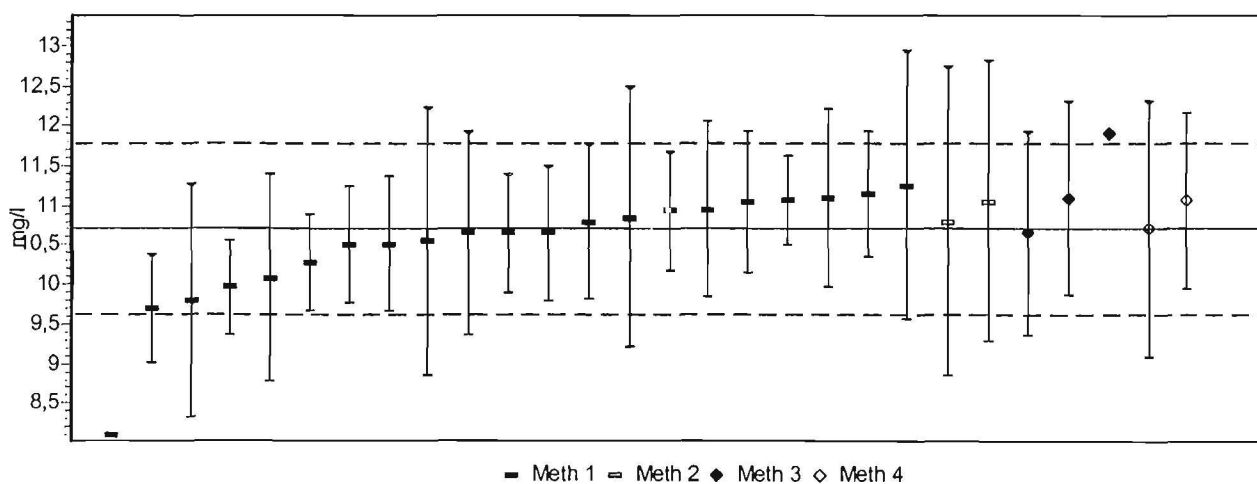
Analyytti (Analyte) Pb

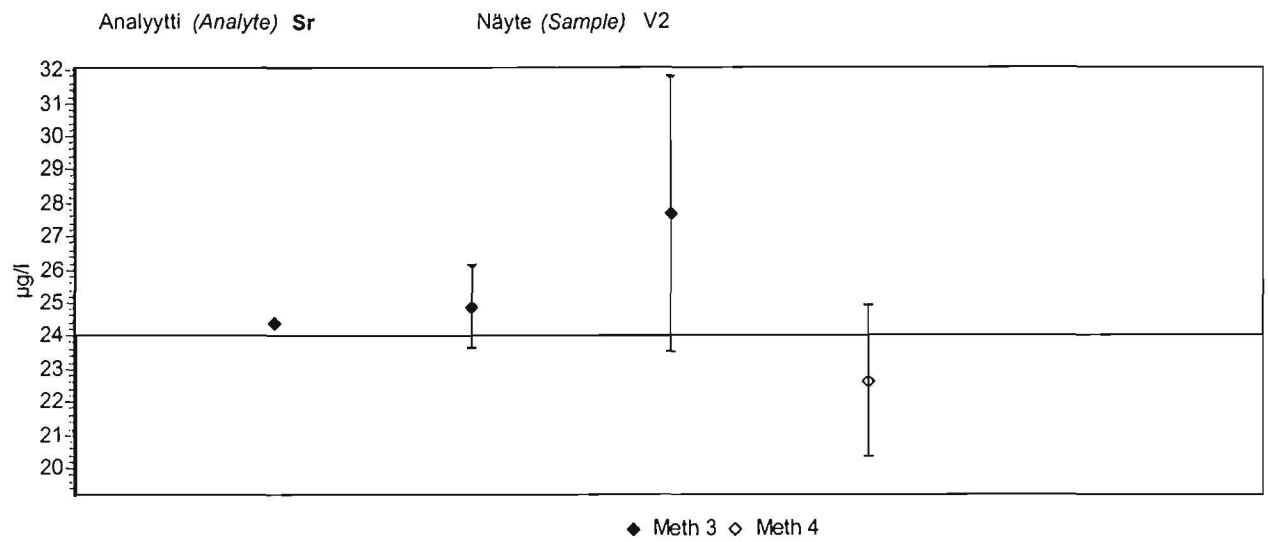
Näyte (Sample) V2



Analyytti (Analyte) SO4

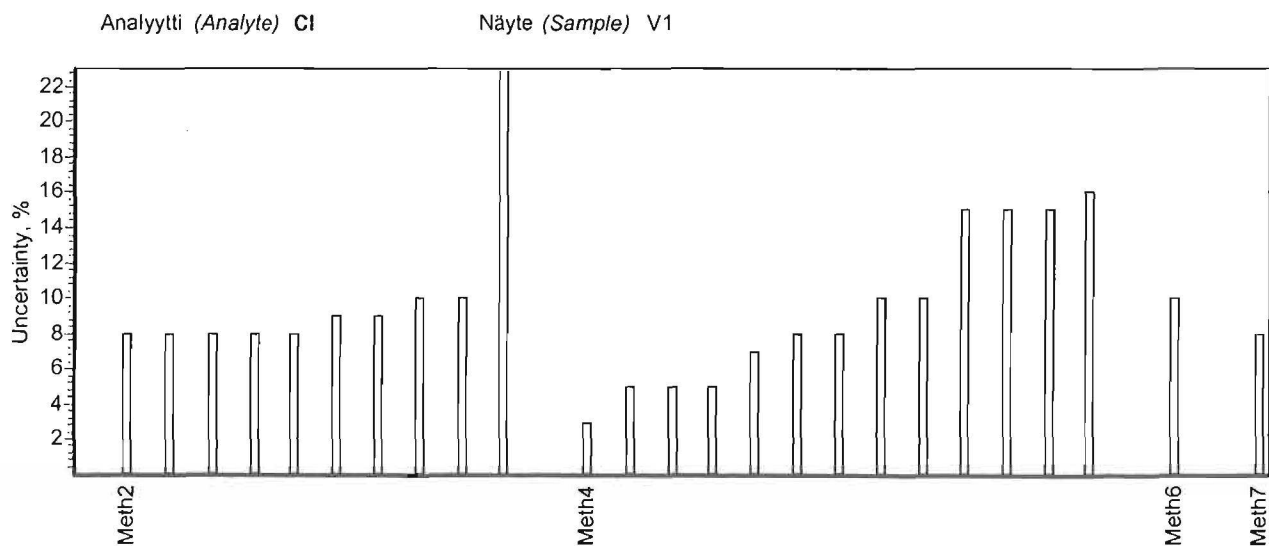
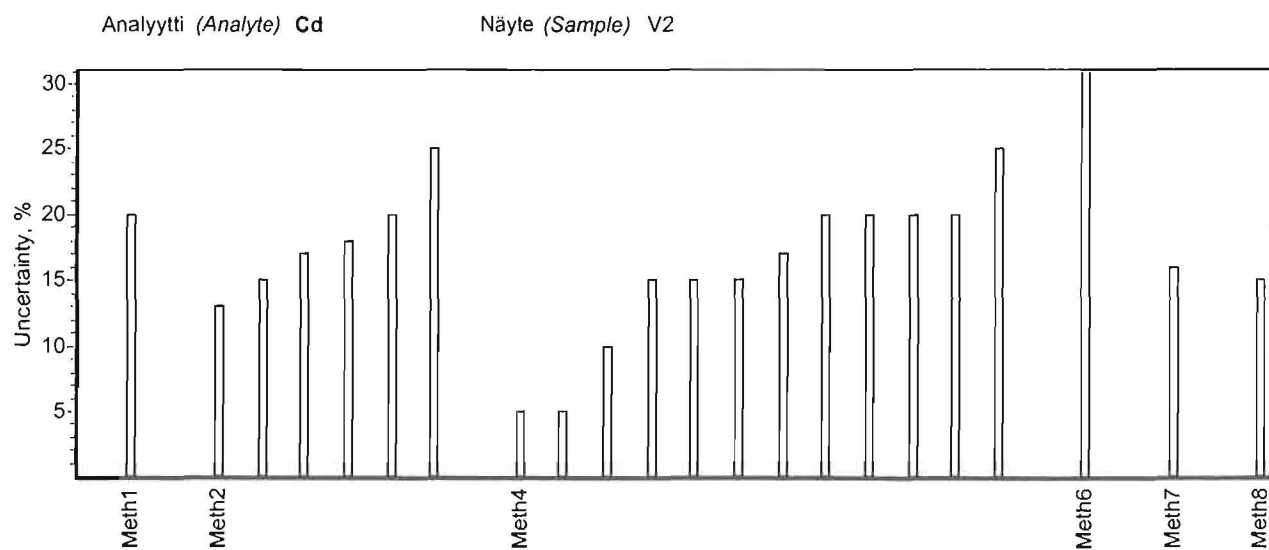
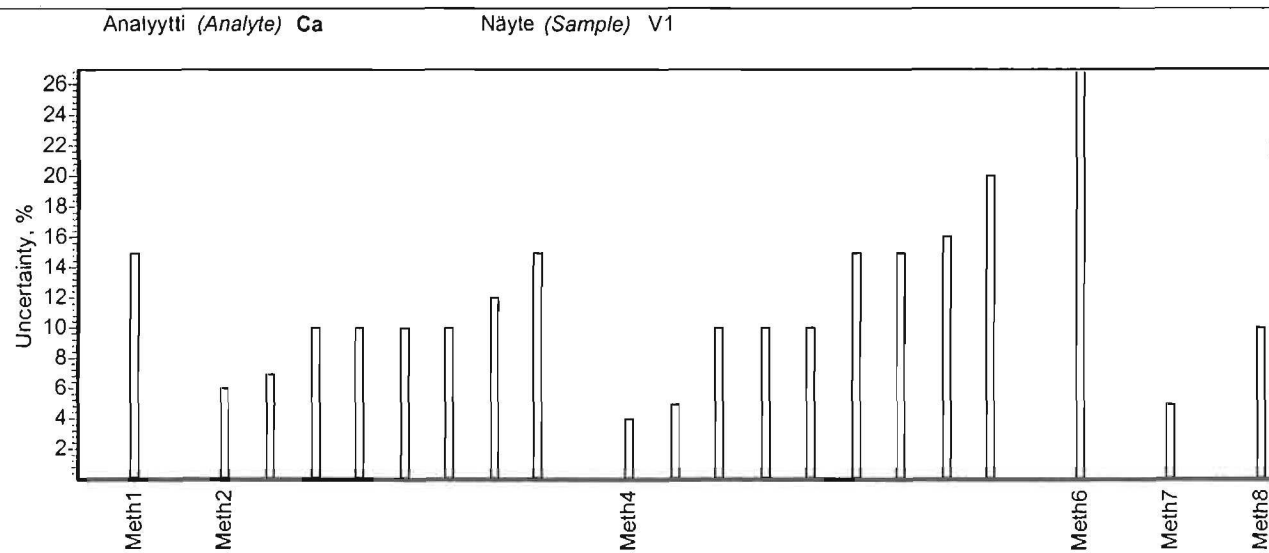
Näyte (Sample) V1





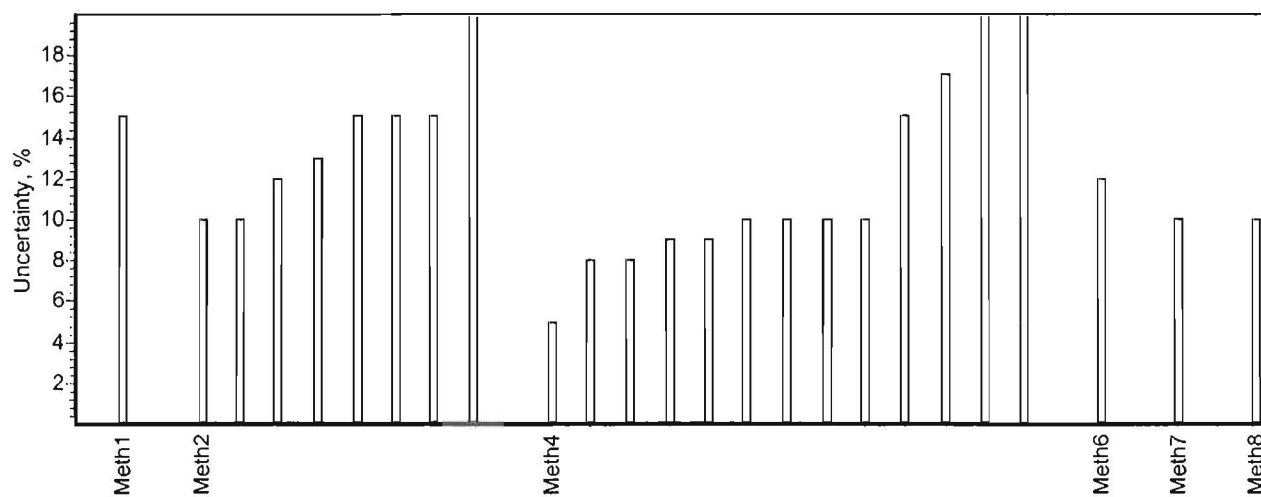
LIITE 6. LABORATORIOIDEN MENETTELYT MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOIMISEKSI

Appendix 6. Estimation of measurement uncertainties



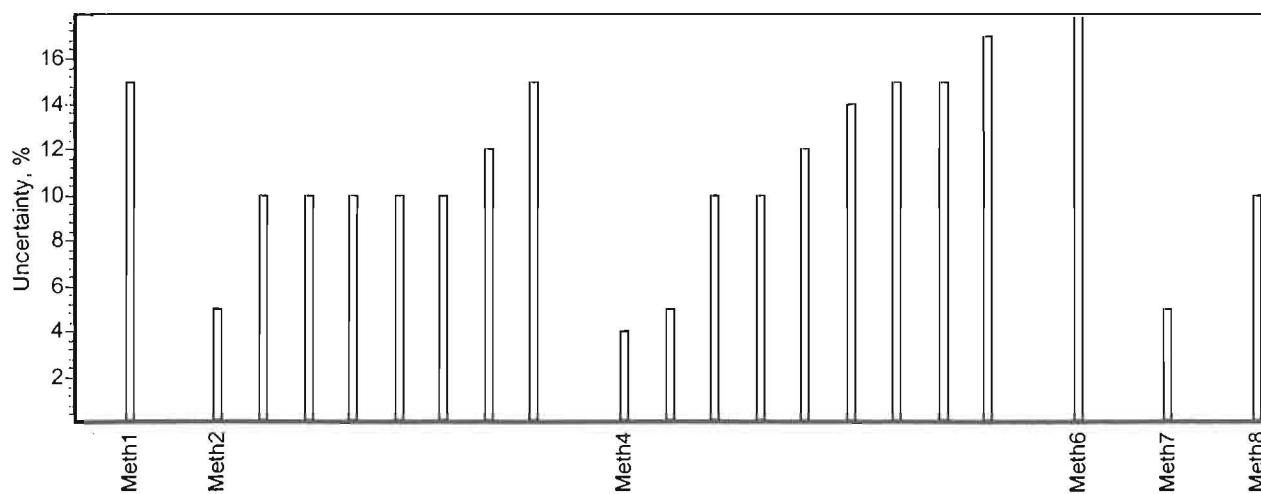
Analyytti (Analyte) Fe

Näyte (Sample) V2



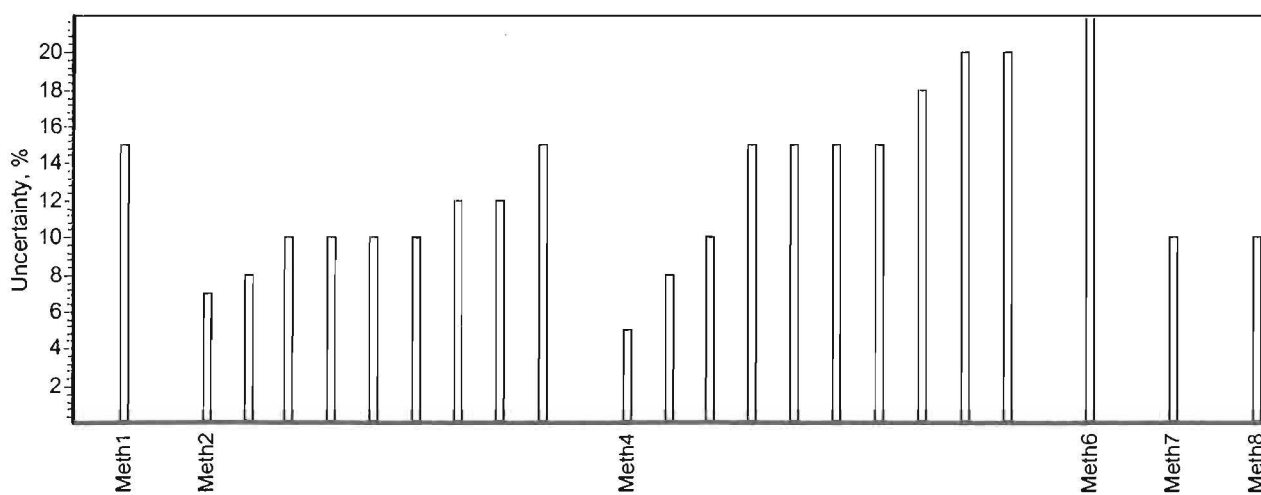
Analyytti (Analyte) Mg

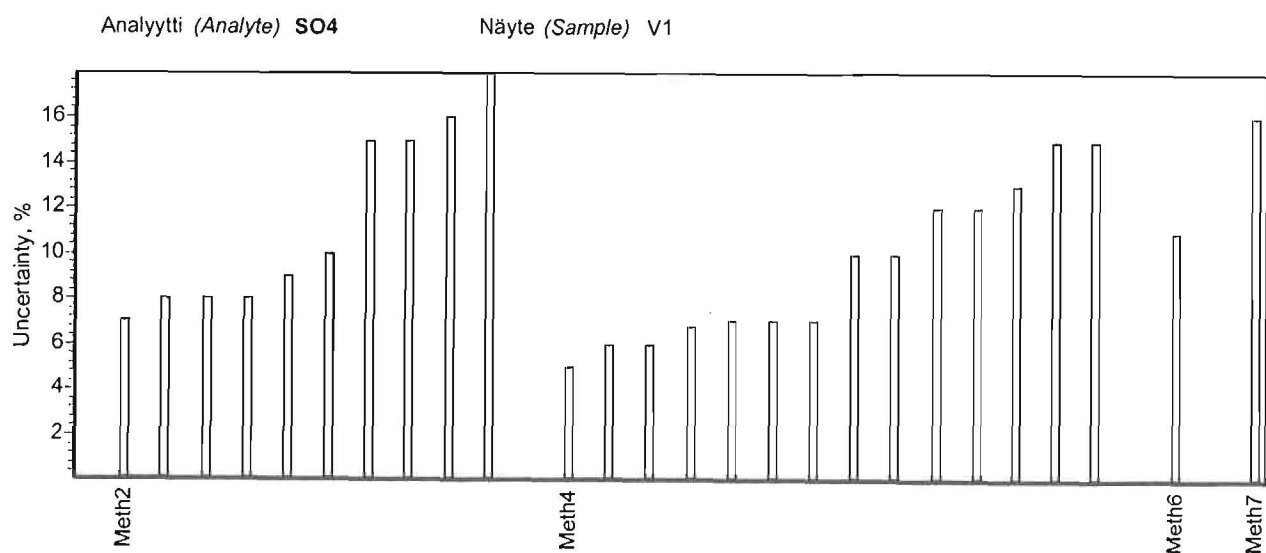
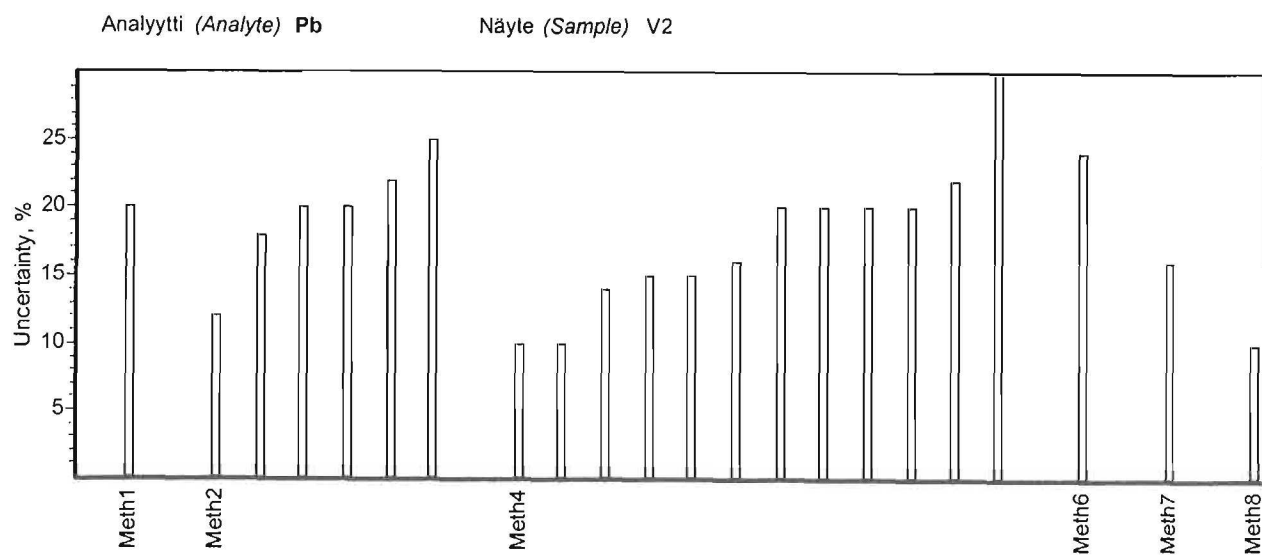
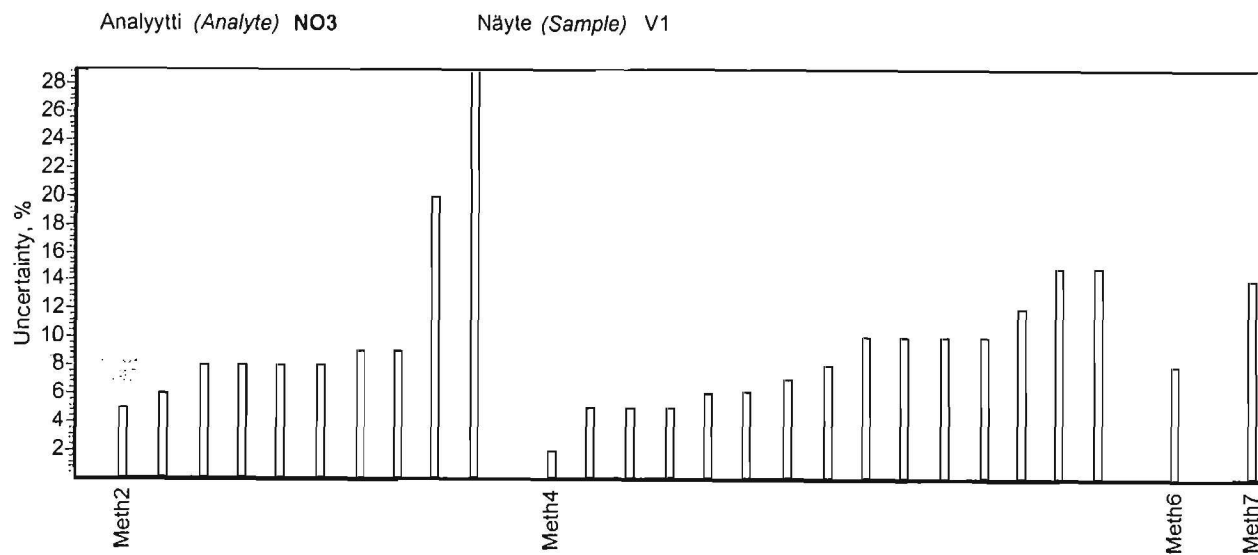
Näyte (Sample) V1



Analyytti (Analyte) Na

Näyte (Sample) V1





Mittausepävarmuuden arvioimismenettelyt:

Meth 1: arvioitu X-kortin tulosten hajonnan avulla

Meth 2: arvioitu X-kortin tulosten ja luonnonnäytteiden rinnakkaismääritysten (r-kortin, r%-kortin) tulosten avulla

Meth 4: arvioitu validointitulosten ja sisäisen laadunohjaustulosten avulla

Meth 6: arvioitu EURACHEM-ohjetta soveltaen

Meth 7: arvioitu muuta menettelyä käyttäen

7. TULOKSISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ

Appendix 7. Terms in the result tables

Laboratoriokohtaiset tulokset ja yhteenveto (Liite 7 ja taulukko 1):

Analyte	Analyytti (määritys)
Unit	Yksikkö
Sample	Näytekoodi
z-Graphics	z-arvo – graafinen tulostus
z-value	z-arvon laskeminen
	$z \text{ arvo} = (x_i - X)/s$, missä
	x_i = yksittäisen laboratorion tulos
	X = vertailuarvo (<i>the assigned value</i>)
	s = kokonaiskeskihajonnan tavoitearvo (s_{target}).
Outl test OK	Yes – tulos ei ole harha-arvo, tai merkintä testistä, minkä mukaan tulos on harha-arvo (H = Hampel)
	Hampel-testi: Hampel-testi perustuu mediaanin (x_{med}) ja yksittäisen (x_i) tuloksen erotuksen itseisarvoon. Testissä lasketaan ensin erotukset $d_i = x_{\text{med}} - x_i$ ja sen jälkeen erotusten d_i mediaani MAD (median absolute deviation). Tulos on harha-arvo, jos $d_i > 5,06 \text{ MAD}$ (95 % merkitsevyystasolla).
Assigned value	Vertailuarvo
2* Targ SD %	Kokonaiskeskihajonnan tavoitearvo (95 % merkitsevyystaso).
Lab's result	Osallistujan raportoima tulos (tai rinnakkaistulosten keskiarvo)
Md.	Mediaani
Mean	Keskiarvo
R-mean	Robusti-keskiarvo
RSD	Robusti-keskihajonta
SD	Keskihajonta
SD %	Keskihajonta %
Passed	Tilastokäsittelyssä olleiden tulosten lukumäärä
Missing	Esim.. < DL
Num of labs	Osallistujien kokonaismäärä

Yhteenveto z-arvoista (Liite 9):

A - hyväksytty ($-2 \leq z \leq 2$)
 p - kyseenalainen ($2 < z \leq 3$), positiivinen virhe, tulos $> X$
 n - kyseenalainen ($-3 \leq z < -2$), negatiivinen virhe, tulos $< X$
 P- non- accepted ($z > 3$), positive error, the result $>>> X$
 N- non- accepted ($z < -3$), negative error, the result $<<< X$ (X = the reference value)

Robusti-statistiikka vertailuarvon laskemiseksi (Liite 7 ja taulukko 1)

Robusti-keskiarvon laskeminen ja keskihajonnan laskeminen:

Suuruusjärjestyksessä olevista tuloksista ($x_1, x_2, x_i, \dots, x_p$) lasketaan ensimmäiset robusti-keskiarvo ja –keskihajonta x^* ja s^*

$x^* =$ tulosten x_i mediaani ($i = 1, 2, \dots, p$)

$s^* = 1,483$ mediaani erotuksista $x_i - x^*$ ($i = 1, 2, \dots, p$)

Keskiarvo x^* lasketaan uudelleen käyttäen keskihajonnan s^* sijasta arvoa $\hat{o} = 1,5s^*$:

Jokaiselle tulokselle x_i ($i = 1, 2, \dots, p$) lasketaan uusi arvo:

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \ddot{o}, & \text{jos } x_i < x^* - \ddot{o} \\ x^* + \ddot{o}, & \text{jos } x_i > x^* + \ddot{o} \\ x_i & \text{muutoin} \end{cases}$$

Uudet keskiarvo ja –keskihajonta x^* ja s^* lasketaan seuraavasti:

$$x^* = \sum x_i^* / p$$

$$s^* = 1,134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*)^2 / (p - 1)}$$

Keskiarvoa ja –keskihajontaa x^* ja s^* voidaan muuntaa niin kauan, kunnes esim. kolmas merkitsevä numero ei enää muutu keskiarvossa ja –keskihajonnassa.

LIITE 8. LABORATORIOKOHTAISET TULOKSET

Appendix 8. Results of each participant

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outlier test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Passed	Outlier failed	Missing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 1																					
Ca	mg/l	V1							-0,755	yes	60	10	57,74	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29
Cd	µg/l	V2							1,209	yes	1,22	20	1,368	1,22	1,212	0,1522	12,5	22	1	1	24
Cl	mg/l	V1							0,786	yes	22,9	10	23,8	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29
Fe	µg/l	V2							-0,298	yes	177	15	173,1	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28
Mg	mg/l	V1							-1,258	yes	33,3	10	31,21	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28
Na	mg/l	V1							-1,215	yes	12,1	10	11,37	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27
NO3	mg/l	V1							0,034	yes	29	10	29,05	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29
Pb	µg/l	V2							2,254	yes	15,5	15	18,12	15,6	15,45	1,619	10,4	21	2	1	24
SO4	mg/l	V1							0,280	yes	10,7	10	10,85	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28
Sr	µg/l	V2								yes	24		27,66	24,55	24,9	1,934	7,8	4	0	0	4
Laboratory 2																					
Ca	mg/l	V1							-1,167	yes	60	10	56,5	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29
Cd	µg/l	V2							-0,082	yes	1,22	20	1,21	1,22	1,212	0,1522	12,5	22	1	1	24
Cl	mg/l	V1							0,367	yes	22,9	10	23,32	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29
Fe	µg/l	V2							-0,829	yes	177	15	166	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28
Mg	mg/l	V1							-0,901	yes	33,3	10	31,8	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28
Na	mg/l	V1							-0,248	yes	12,1	10	11,95	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27
NO3	mg/l	V1							-0,034	yes	29	10	28,95	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29
Pb	µg/l	V2							-0,086	yes	15,5	15	15,4	15,6	15,45	1,619	10,4	21	2	1	24
SO4	mg/l	V1							0,701	yes	10,7	10	11,07	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28
Sr	µg/l	V2								yes	24		24,9	24,55	24,9	1,934	7,8	4	0	0	4
Laboratory 3																					
Ca	mg/l	V1							1,167	yes	60	10	63,5	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29
Cl	mg/l	V1							2,096	yes	22,9	10	25,3	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29
Fe	µg/l	V2							0,377	yes	177	15	182	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28
Mg	mg/l	V1							-0,360	yes	33,3	10	32,7	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28
Na	mg/l	V1							0,909	yes	12,1	10	12,65	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27
NO3	mg/l	V1							1,207	yes	29	10	30,75	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29
Laboratory 4																					
Ca	mg/l	V1							-0,700	yes	60	10	57,9	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29
Cd	µg/l	V2							0,287	yes	1,22	20	1,255	1,22	1,212	0,1522	12,5	22	1	1	24
Cl	mg/l	V1							-0,546	yes	22,9	10	22,28	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29
Fe	µg/l	V2							-1,055	yes	177	15	163	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28
Mg	mg/l	V1							-0,210	yes	33,3	10	32,95	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28
Na	mg/l	V1							-0,496	yes	12,1	10	11,8	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27
NO3	mg/l	V1							0,034	yes	29	10	29,05	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29
Pb	µg/l	V2							0,258	yes	15,5	15	15,8	15,6	15,45	1,619	10,4	21	2	1	24
SO4	mg/l	V1							-0,336	yes	10,7	10	10,52	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28
Sr	µg/l	V2								yes	24		22,65	24,55	24,9	1,934	7,8	4	0	0	4
Laboratory 5																					
Ca	mg/l	V1							0,033	yes	60	10	60,1	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29
Cd	µg/l	V2							0,451	yes	1,22	20	1,275	1,22	1,212	0,1522	12,5	22	1	1	24
Cl	mg/l	V1							-0,393	yes	22,9	10	22,45	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29
Fe	µg/l	V2							-0,113	yes	177	15	175,5	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28
Mg	mg/l	V1							0,721	yes	33,3	10	34,5	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28
Na	mg/l	V1							-0,413	yes	12,1	10	11,85	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27
NO3	mg/l	V1							-0,138	yes	29	10	28,8	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29
Pb	µg/l	V2							0,000	yes	15,5	15	15,5	15,6	15,45	1,619	10,4	21	2	1	24
SO4	mg/l	V1							0,000	yes	10,7	10	10,7	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28
Sr	µg/l	V2								yes	24		24,4	24,55	24,9	1,934	7,8	4	0	0	4
Laboratory 6																					
Ca	mg/l	V1							1,483	yes	60	10	64,45	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29
Cd	µg/l	V2							-0,369	yes	1,22	20	1,175	1,22	1,212	0,1522	12,5	22	1	1	24
Cl	mg/l	V1							0,131	yes	22,9	10	23,05	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29
Fe	µg/l	V2							-0,226	yes	177	15	174	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28
Mg	mg/l	V1							-0,060	yes	33,3	10	33,2	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28
Na	mg/l	V1							0,000	yes	12,1	10	12,1	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27
NO3	mg/l	V1							0,138	yes	29	10	29,2	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29
Pb	µg/l	V2							-11,810	H	15,5	15	1,775	15,6	15,45	1,619	10,4	21	2	1	24
SO4	mg/l	V1							0,187	yes	10,7	10	10,8	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 7																					
Ca	mg/l	V1	<div><div></div></div>						-6,050	H	60	10	41,85	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29
Cd	µg/l	V2	<div><div></div></div>						-1,352	yes	1,22	20	1,055	1,22	1,212	0,1522	12,5	22	1	1	24
Cl	mg/l	V1	<div><div></div></div>						0,262	yes	22,9	10	23,2	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29
Fe	µg/l	V2	<div><div></div></div>						-0,829	yes	177	15	166	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28
Mg	mg/l	V1	<div><div></div></div>						-0,060	yes	33,3	10	33,2	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28
Na	mg/l	V1	<div><div></div></div>						0,331	yes	12,1	10	12,3	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27
NO3	mg/l	V1	<div><div></div></div>						-1,138	yes	29	10	27,35	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29
Pb	µg/l	V2	<div><div></div></div>						-1,849	yes	15,5	15	13,35	15,6	15,45	1,619	10,4	21	2	1	24
SO4	mg/l	V1	<div><div></div></div>						-0,280	yes	10,7	10	10,55	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28
Laboratory 8																					
Ca	mg/l	V1	<div><div></div></div>						0,183	yes	60	10	60,55	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29
Cd	µg/l	V2	<div><div></div></div>						1,434	yes	1,22	20	1,395	1,22	1,212	0,1522	12,5	22	1	1	24
Cl	mg/l	V1	<div><div></div></div>						1,485	yes	22,9	10	24,6	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29
Fe	µg/l	V2	<div><div></div></div>						-0,414	yes	177	15	182,5	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28
Mg	mg/l	V1	<div><div></div></div>						-0,060	yes	33,3	10	33,2	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28
Na	mg/l	V1	<div><div></div></div>						0,165	yes	12,1	10	12,2	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27
NO3	mg/l	V1	<div><div></div></div>						0,724	yes	29	10	30,05	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29
Pb	µg/l	V2	<div><div></div></div>						0,172	yes	15,5	15	15,7	15,6	15,45	1,619	10,4	21	2	1	24
SO4	mg/l	V1	<div><div></div></div>						0,748	yes	10,7	10	11,1	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28
Laboratory 9																					
Ca	mg/l	V1	<div><div></div></div>						-0,317	yes	60	10	59,05	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29
Cd	µg/l	V2	<div><div></div></div>						0,205	yes	1,22	20	1,245	1,22	1,212	0,1522	12,5	22	1	1	24
Cl	mg/l	V1	<div><div></div></div>						-0,699	yes	22,9	10	22,1	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29
Fe	µg/l	V2	<div><div></div></div>						1,846	yes	177	15	201,5	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28
Mg	mg/l	V1	<div><div></div></div>						-0,180	yes	33,3	10	33	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28
Na	mg/l	V1	<div><div></div></div>						-0,083	yes	12,1	10	12,05	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27
NO3	mg/l	V1	<div><div></div></div>						0,552	yes	29	10	29,8	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29
Pb	µg/l	V2	<div><div></div></div>						0,817	yes	15,5	15	16,45	15,6	15,45	1,619	10,4	21	2	1	24
SO4	mg/l	V1	<div><div></div></div>						-0,093	yes	10,7	10	10,65	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28
Laboratory 10																					
Ca	mg/l	V1	<div><div></div></div>						-1,600	yes	60	10	55,2	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29
Cl	mg/l	V1	<div><div></div></div>						-0,288	yes	22,9	10	22,57	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29
Fe	µg/l	V2	<div><div></div></div>						-1,281	yes	177	15	160	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28
Mg	mg/l	V1	<div><div></div></div>						0,195	yes	33,3	10	33,63	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28
Na	mg/l	V1	<div><div></div></div>						-0,099	yes	12,1	10	12,04	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27
NO3	mg/l	V1	<div><div></div></div>						-0,041	yes	29	10	28,94	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29
SO4	mg/l	V1	<div><div></div></div>						2,243	yes	10,7	10	11,9	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28
Laboratory 11																					
Ca	mg/l	V1	<div><div></div></div>						-0,883	yes	60	10	57,35	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29
Cl	mg/l	V1	<div><div></div></div>						0,131	yes	22,9	10	23,05	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29
Fe	µg/l	V2	<div><div></div></div>						1,959	yes	177	15	203	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28
Mg	mg/l	V1	<div><div></div></div>						-0,120	yes	33,3	10	33,1	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28
Na	mg/l	V1	<div><div></div></div>						0,661	yes	12,1	10	12,5	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27
NO3	mg/l	V1	<div><div></div></div>						-0,241	yes	29	10	28,65	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29
SO4	mg/l	V1	<div><div></div></div>						0,654	yes	10,7	10	11,05	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28
Laboratory 12																					
Ca	mg/l	V1	<div><div></div></div>						1,417	yes	60	10	64,25	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29
Cd	µg/l	V2	<div><div></div></div>						2,295	yes	1,22	20	1,5	1,22	1,212	0,1522	12,5	22	1	1	24
Cl	mg/l	V1	<div><div></div></div>						0,000	yes	22,9	10	22,9	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29
Fe	µg/l	V2	<div><div></div></div>						-0,301	yes	177	15	173	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28
Mg	mg/l	V1	<div><div></div></div>						1,652	yes	33,3	10	36,05	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28
Na	mg/l	V1	<div><div></div></div>						0,413	yes	12,1	10	12,35	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27
NO3	mg/l	V1	<div><div></div></div>						1,862	yes	29	10	31,7	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29
Pb	µg/l	V2	<div><div></div></div>						-1,333	yes	15,5	15	13,95	15,6	15,45	1,619	10,4	21	2	1	24
SO4	mg/l	V1	<div><div></div></div>						0,654	yes	10,7	10	11,05	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assig- ned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl- fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 13																					
Ca	mg/l	V1						-0,233	yes	60	10	59,3	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29	
Cd	µg/l	V2						-0,082	yes	1,22	20	1,21	1,22	1,212	0,1522	12,5	22	1	1	24	
Cl	mg/l	V1						0,742	yes	22,9	10	23,75	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29	
Fe	µg/l	V2						-0,490	yes	177	15	170,5	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28	
Mg	mg/l	V1						0,300	yes	33,3	10	33,8	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28	
Na	mg/l	V1						0,083	yes	12,1	10	12,15	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27	
NO3	mg/l	V1						0,241	yes	29	10	29,35	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29	
Pb	µg/l	V2						0,086	yes	15,5	15	15,6	15,6	15,45	1,619	10,4	21	2	1	24	
SO4	mg/l	V1						-0,374	yes	10,7	10	10,5	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28	
Laboratory 14																					
Ca	mg/l	V1						-0,633	yes	60	10	58,1	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29	
Cd	µg/l	V2						0,984	yes	1,22	20	1,34	1,22	1,212	0,1522	12,5	22	1	1	24	
Cl	mg/l	V1						-0,306	yes	22,9	10	22,55	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29	
Mg	mg/l	V1						0,330	yes	33,3	10	33,85	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28	
Na	mg/l	V1						0,000	yes	12,1	10	12,1	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27	
NO3	mg/l	V1						-1,034	yes	29	10	27,5	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29	
Pb	µg/l	V2						1,514	yes	15,5	15	17,26	15,6	15,45	1,619	10,4	21	2	1	24	
SO4	mg/l	V1						0,187	yes	10,7	10	10,8	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28	
Laboratory 15																					
Ca	mg/l	V1						-0,133	yes	60	10	59,6	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29	
Cd	µg/l	V2						-0,492	yes	1,22	20	1,16	1,22	1,212	0,1522	12,5	22	1	1	24	
Cl	mg/l	V1						-0,638	yes	22,9	10	22,17	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29	
Fe	µg/l	V2						0,452	yes	177	15	183	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28	
Mg	mg/l	V1						-0,270	yes	33,3	10	32,85	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28	
Na	mg/l	V1						-0,661	yes	12,1	10	11,7	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27	
NO3	mg/l	V1						-0,345	yes	29	10	28,5	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29	
Pb	µg/l	V2						1,118	yes	15,5	15	16,8	15,6	15,45	1,619	10,4	21	2	1	24	
SO4	mg/l	V1						-0,776	yes	10,7	10	10,29	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28	
Laboratory 16																					
Ca	mg/l	V1						-0,567	yes	60	10	58,3	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29	
Cd	µg/l	V2						-0,574	yes	1,22	20	1,15	1,22	1,212	0,1522	12,5	22	1	1	24	
Cl	mg/l	V1						-0,786	yes	22,9	10	22	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29	
Fe	µg/l	V2						0,490	yes	177	15	183,5	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28	
Mg	mg/l	V1						-0,030	yes	33,3	10	33,25	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28	
Na	mg/l	V1						0,165	yes	12,1	10	12,2	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27	
NO3	mg/l	V1						-0,138	yes	29	10	28,8	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29	
Pb	µg/l	V2						-1,376	yes	15,5	15	13,9	15,6	15,45	1,619	10,4	21	2	1	24	
SO4	mg/l	V1						1,028	yes	10,7	10	11,25	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28	
Laboratory 17																					
Ca	mg/l	V1						0,358	yes	60	10	61,08	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29	
Cd	µg/l	V2								1,22	20	<4	1,22	1,212	0,1522	12,5	22	1	1	24	
Cl	mg/l	V1						10,570	H	22,9	10	35	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29	
Fe	µg/l	V2						3,051	yes	177	15	217,5	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28	
Mg	mg/l	V1						0,303	yes	33,3	10	33,81	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28	
Na	mg/l	V1						-0,041	yes	12,1	10	12,08	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27	
NO3	mg/l	V1						10,240	H	29	10	43,85	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29	
Pb	µg/l	V2								15,5	15	<13	15,6	15,45	1,619	10,4	21	2	1	24	
SO4	mg/l	V1						0,673	yes	10,7	10	11,06	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28	
Laboratory 18																					
Ca	mg/l	V1						-0,267	yes	60	10	59,2	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29	
Cd	µg/l	V2						0,738	yes	1,22	20	1,31	1,22	1,212	0,1522	12,5	22	1	1	24	
Cl	mg/l	V1						-1,049	yes	22,9	10	21,7	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29	
Fe	µg/l	V2						5,499	H	177	15	250	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28	
Mg	mg/l	V1						-0,186	yes	33,3	10	32,99	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28	
Na	mg/l	V1						1,488	yes	12,1	10	13	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27	
NO3	mg/l	V1						-2,197	yes	29	10	25,81	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29	
Pb	µg/l	V2						0,086	yes	15,5	15	15,6	15,6	15,45	1,619	10,4	21	2	1	24	
SO4	mg/l	V1						0,428	yes	10,7	10	10,93	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28	

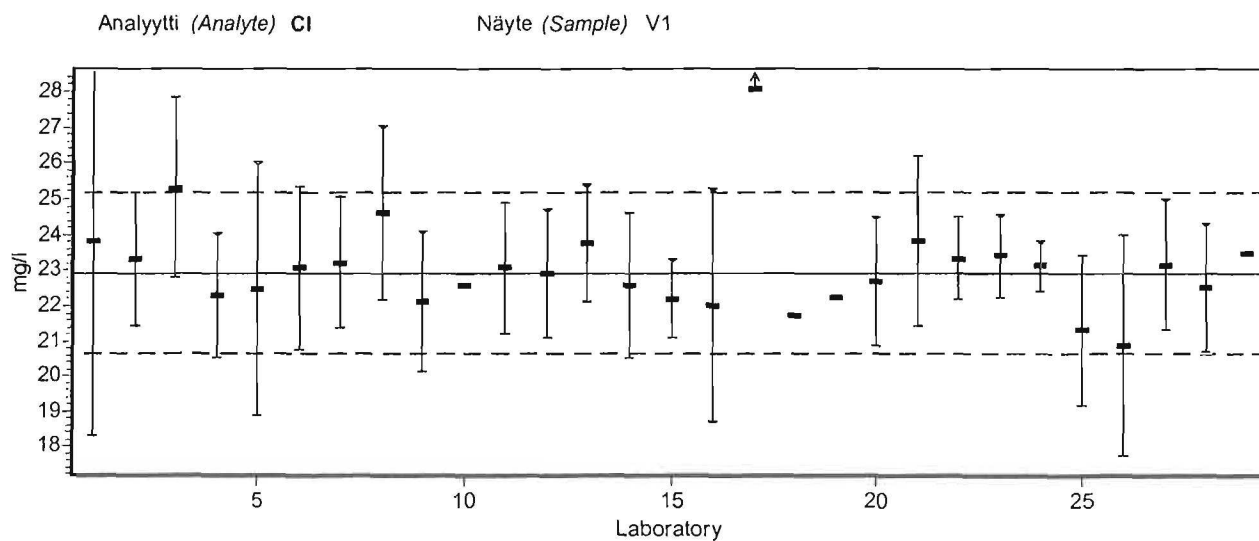
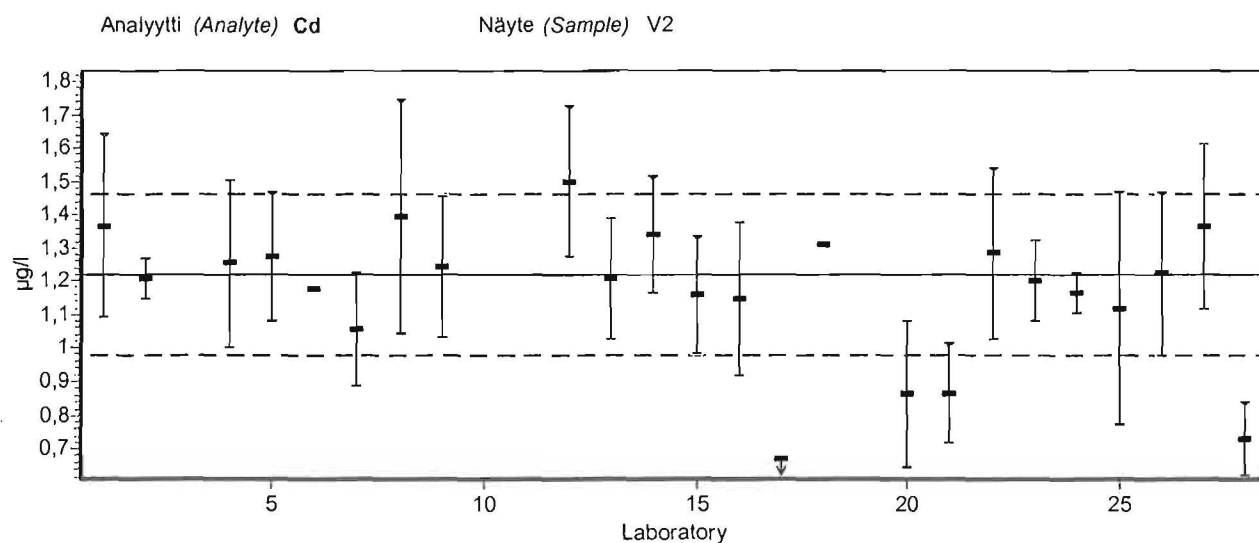
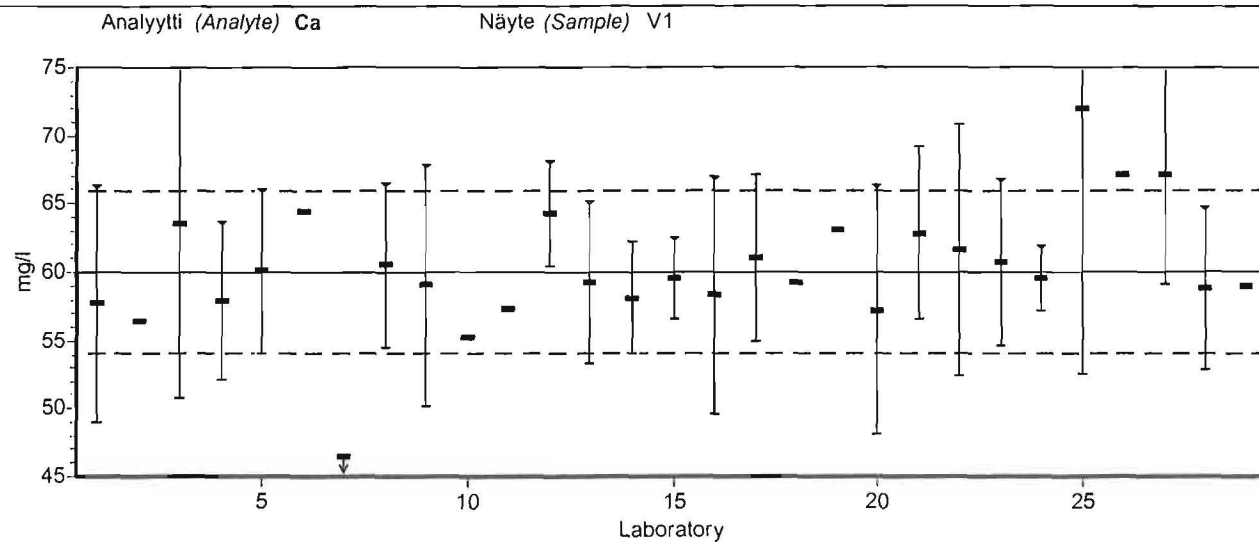
Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Outl test OK	Assig- ned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl- fai- led	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
Laboratory 19																				
Ca	mg/l	V1						1,045	yes	60	10	63,14	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29
Cl	mg/l	V1						-0,592	yes	22,9	10	22,22	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29
Fe	µg/l	V2						1,657	yes	177	15	199	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28
Mg	mg/l	V1						1,537	yes	33,3	10	35,86	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28
NO3	mg/l	V1						0,060	yes	29	10	29,09	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29
SO4	mg/l	V1						-4,848	H	10,7	10	8,107	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28
Laboratory 20																				
Ca	mg/l	V1						-0,917	yes	60	10	57,25	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29
Cd	µg/l	V2						-2,910	yes	1,22	20	0,865	1,22	1,212	0,1522	12,5	22	1	1	24
Cl	mg/l	V1						-0,218	yes	22,9	10	22,65	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29
Fe	µg/l	V2						-0,527	yes	177	15	170	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28
Mg	mg/l	V1						-10,000	H	33,3	10	16,65	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28
Na	mg/l	V1						-0,579	yes	12,1	10	11,75	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27
NO3	mg/l	V1						-0,103	yes	29	10	28,85	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29
Pb	µg/l	V2						-2,606	yes	15,5	15	12,47	15,6	15,45	1,619	10,4	21	2	1	24
SO4	mg/l	V1						-0,093	yes	10,7	10	10,65	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28
Laboratory 21																				
Ca	mg/l	V1						0,950	yes	60	10	62,85	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29
Cd	µg/l	V2						-2,906	yes	1,22	20	0,8655	1,22	1,212	0,1522	12,5	22	1	1	24
Cl	mg/l	V1						0,786	yes	22,9	10	23,8	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29
Fe	µg/l	V2						-0,753	yes	177	15	167	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28
Mg	mg/l	V1						-2,402	yes	33,3	10	29,3	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28
Na	mg/l	V1						-0,826	yes	12,1	10	11,6	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27
NO3	mg/l	V1						-0,828	yes	29	10	27,8	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29
Pb	µg/l	V2						-0,731	yes	15,5	15	14,65	15,6	15,45	1,619	10,4	21	2	1	24
SO4	mg/l	V1						-1,869	yes	10,7	10	9,7	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28
Laboratory 22																				
Ca	mg/l	V1						0,533	yes	60	10	61,6	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29
Cd	µg/l	V2						0,533	yes	1,22	20	1,285	1,22	1,212	0,1522	12,5	22	1	1	24
Cl	mg/l	V1						0,349	yes	22,9	10	23,3	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29
Fe	µg/l	V2						0,196	yes	177	15	179,6	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28
Mg	mg/l	V1						-0,751	yes	33,3	10	34,55	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28
Na	mg/l	V1						0,000	yes	12,1	10	12,1	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27
NO3	mg/l	V1						0,310	yes	29	10	29,45	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29
Pb	µg/l	V2						-1,204	yes	15,5	15	14,1	15,6	15,45	1,619	10,4	21	2	1	24
SO4	mg/l	V1						0,467	yes	10,7	10	10,95	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28
Laboratory 23																				
Ca	mg/l	V1						0,233	yes	60	10	60,7	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29
Cd	µg/l	V2						-0,164	yes	1,22	20	1,2	1,22	1,212	0,1522	12,5	22	1	1	24
Cl	mg/l	V1						0,437	yes	22,9	10	23,4	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29
Fe	µg/l	V2						-2,524	yes	177	15	143,5	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28
Mg	mg/l	V1						0,390	yes	33,3	10	33,95	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28
Na	mg/l	V1						0,165	yes	12,1	10	12,2	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27
NO3	mg/l	V1						-3,207	yes	29	10	24,35	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29
Pb	µg/l	V2						1,720	yes	15,5	15	17,5	15,6	15,45	1,619	10,4	21	2	1	24
SO4	mg/l	V1						0,841	yes	10,7	10	11,15	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28
Laboratory 24																				
Ca	mg/l	V1						-0,133	yes	60	10	59,6	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29
Cd	µg/l	V2						-0,451	yes	1,22	20	1,165	1,22	1,212	0,1522	12,5	22	1	1	24
Cl	mg/l	V1						0,175	yes	22,9	10	23,1	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29
Fe	µg/l	V2						-0,151	yes	177	15	175	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28
Mg	mg/l	V1						0,300	yes	33,3	10	33,8	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28
Na	mg/l	V1						-0,496	yes	12,1	10	11,8	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27
NO3	mg/l	V1						-0,414	yes	29	10	28,4	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29
Pb	µg/l	V2						0,361	yes	15,5	15	15,92	15,6	15,45	1,619	10,4	21	2	1	24
SO4	mg/l	V1						-1,364	yes	10,7	10	9,97	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl- fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 25																					
Ca	mg/l	V1						4,000	H	60	10	72	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29	
Cd	µg/l	V2						-0,820	yes	1,22	20	1,12	1,22	1,212	0,1522	12,5	22	1	1	24	
Cl	mg/l	V1						-1,397	yes	22,9	10	21,3	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29	
Fe	µg/l	V2						0,712	yes	177	15	186,5	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28	
Mg	mg/l	V1						0,901	yes	33,3	10	34,8	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28	
Na	mg/l	V1						4,959	H	12,1	10	15,1	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27	
NO3	mg/l	V1						0,207	yes	29	10	29,3	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29	
Pb	µg/l	V2						2,280	yes	15,5	15	18,15	15,6	15,45	1,619	10,4	21	2	1	24	
SO4	mg/l	V1						0,748	yes	10,7	10	11,1	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28	
Laboratory 26																					
Ca	mg/l	V1						2,383	yes	60	10	67,15	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29	
Cd	µg/l	V2						0,041	yes	1,22	20	1,225	1,22	1,212	0,1522	12,5	22	1	1	24	
Cl	mg/l	V1						-1,790	yes	22,9	10	20,85	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29	
Fe	µg/l	V2						-0,113	yes	177	15	175,5	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28	
Mg	mg/l	V1						-0,691	yes	33,3	10	32,15	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28	
Na	mg/l	V1						-0,496	yes	12,1	10	11,8	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27	
NO3	mg/l	V1						0,172	yes	29	10	29,25	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29	
Pb	µg/l	V2						0,602	yes	15,5	15	16,2	15,6	15,45	1,619	10,4	21	2	1	24	
SO4	mg/l	V1						-1,150	yes	10,7	10	10,09	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28	
Laboratory 27																					
Ca	mg/l	V1						2,400	yes	60	10	67,2	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29	
Cd	µg/l	V2						1,189	yes	1,22	20	1,365	1,22	1,212	0,1522	12,5	22	1	1	24	
Cl	mg/l	V1						0,218	yes	22,9	10	23,15	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29	
Fe	µg/l	V2						-0,678	yes	177	15	168	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28	
Mg	mg/l	V1						0,180	yes	33,3	10	33,6	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28	
Na	mg/l	V1						0,248	yes	12,1	10	12,25	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27	
NO3	mg/l	V1						-0,103	yes	29	10	28,85	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29	
Pb	µg/l	V2						-2,280	yes	15,5	15	12,85	15,6	15,45	1,619	10,4	21	2	1	24	
SO4	mg/l	V1						-1,664	yes	10,7	10	9,81	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28	
Laboratory 28																					
Ca	mg/l	V1						-0,400	yes	60	10	58,8	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29	
Cd	µg/l	V2						-4,016	H	1,22	20	0,73	1,22	1,212	0,1522	12,5	22	1	1	24	
Cl	mg/l	V1						-0,349	yes	22,9	10	22,5	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29	
Fe	µg/l	V2						1,770	yes	177	15	200,5	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28	
Mg	mg/l	V1						0,330	yes	33,3	10	33,85	33,35	33,37	1,333	4	27	1	0	28	
Na	mg/l	V1						0,826	yes	12,1	10	12,6	12,1	12,1	0,3859	3,2	26	1	0	27	
NO3	mg/l	V1						-0,172	yes	29	10	28,75	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29	
Pb	µg/l	V2						7,570	H	15,5	15	24,3	15,6	15,45	1,619	10,4	21	2	1	24	
SO4	mg/l	V1						-0,093	yes	10,7	10	10,65	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28	
Laboratory 29																					
Ca	mg/l	V1						-0,367	yes	60	10	58,9	59,55	60,35	3,08	5,1	27	2	0	29	
Cl	mg/l	V1						0,480	yes	22,9	10	23,45	22,9	22,87	0,9804	4,3	28	1	0	29	
Fe	µg/l	V2						-0,264	yes	177	15	173,5	175	178,2	16,05	9	27	1	0	28	
NO3	mg/l	V1						1,621	yes	29	10	31,35	28,9	28,79	1,404	4,9	28	1	0	29	
SO4	mg/l	V1						-0,093	yes	10,7	10	10,65	10,75	10,73	0,4952	4,6	27	1	0	28	

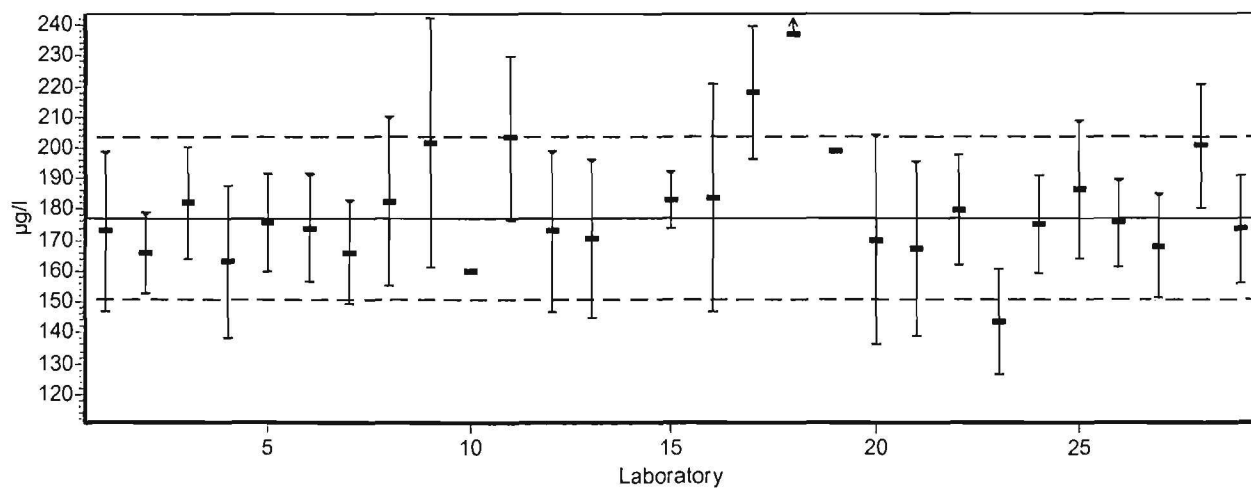
LIITE 9. LABORATORIOIDEN TULOKSET JA MITTAUSEPÄVARMUUDET

Appendix 9. Results and uncertainty estimates reported by the laboratories



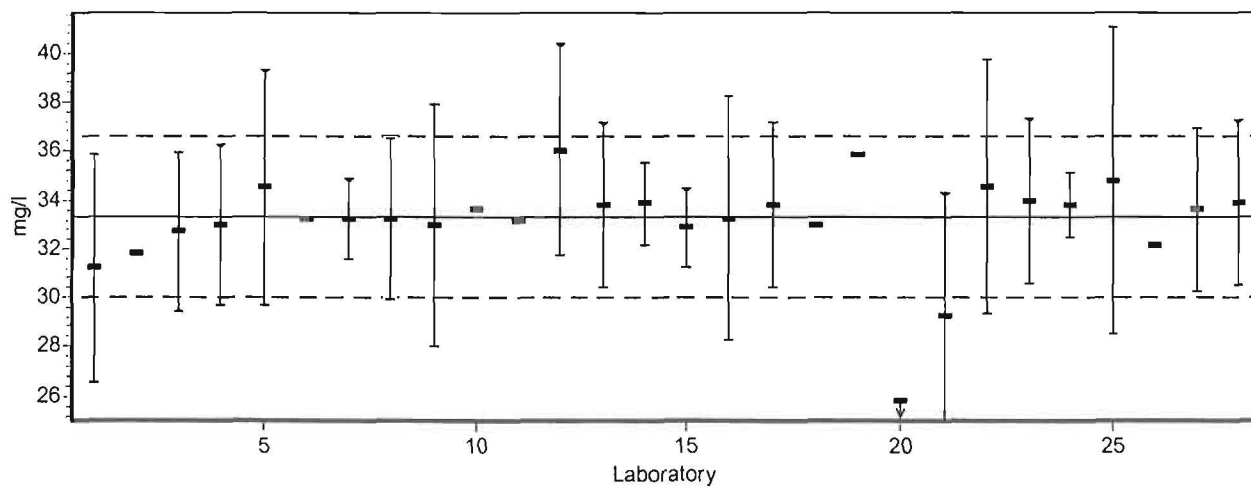
Analyytti (Analyte) Fe

Näyte (Sample) V2



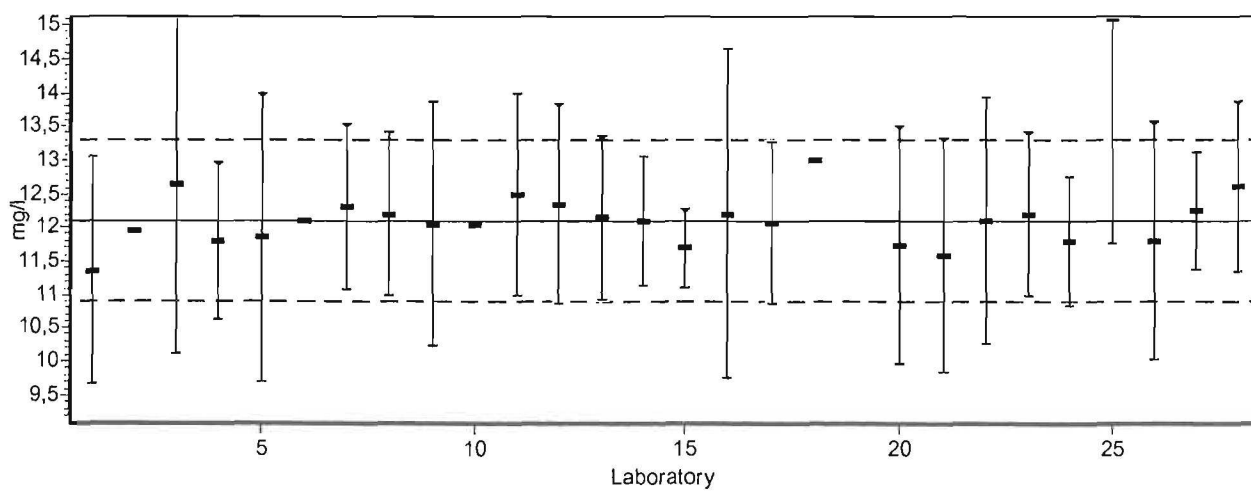
Analyytti (Analyte) Mg

Näyte (Sample) V1



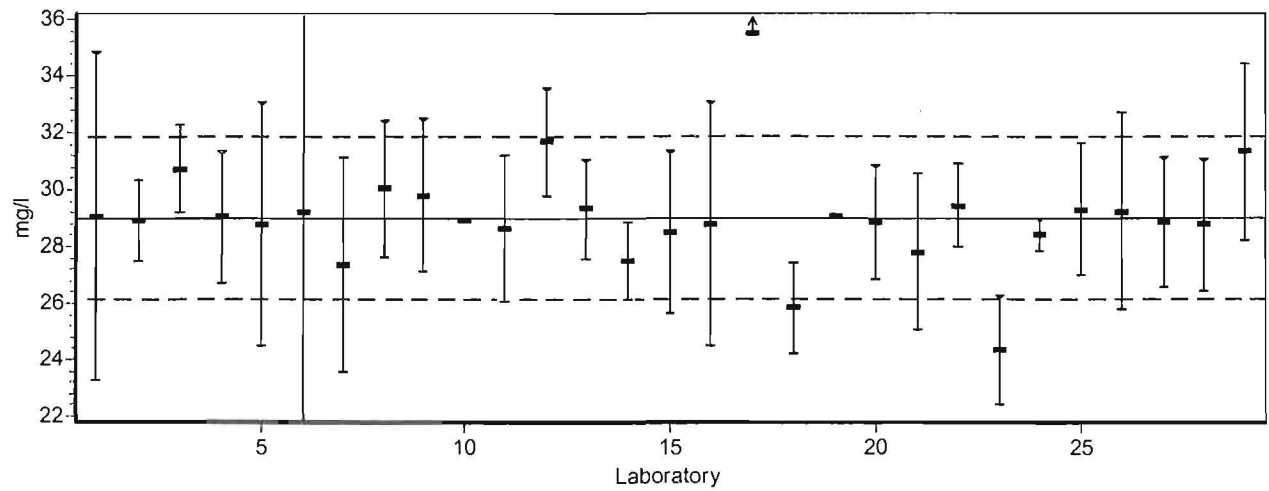
Analyytti (Analyte) Na

Näyte (Sample) V1

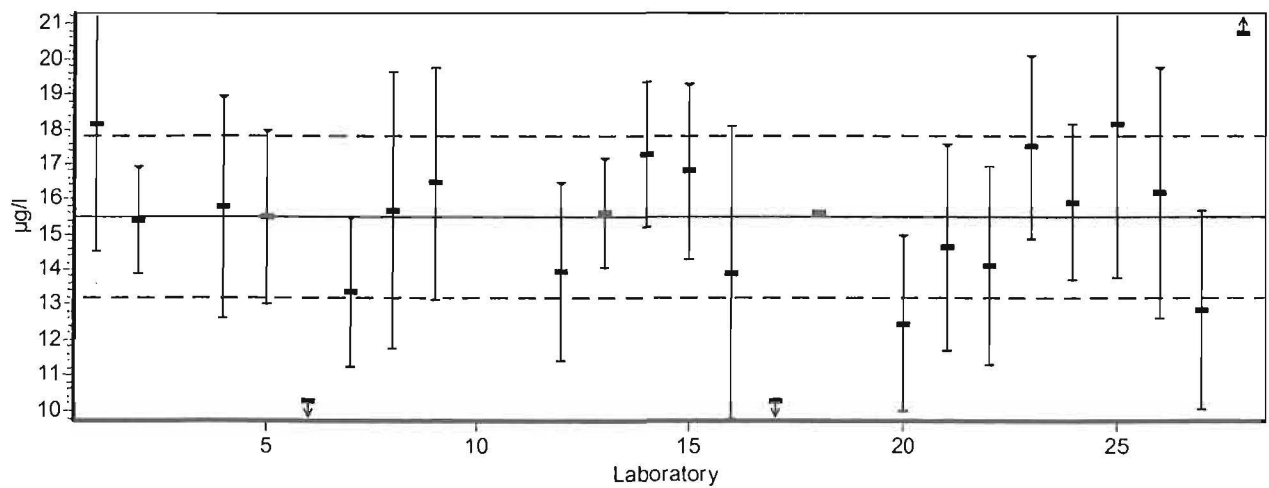


Analyytti (Analyte) **NO3**

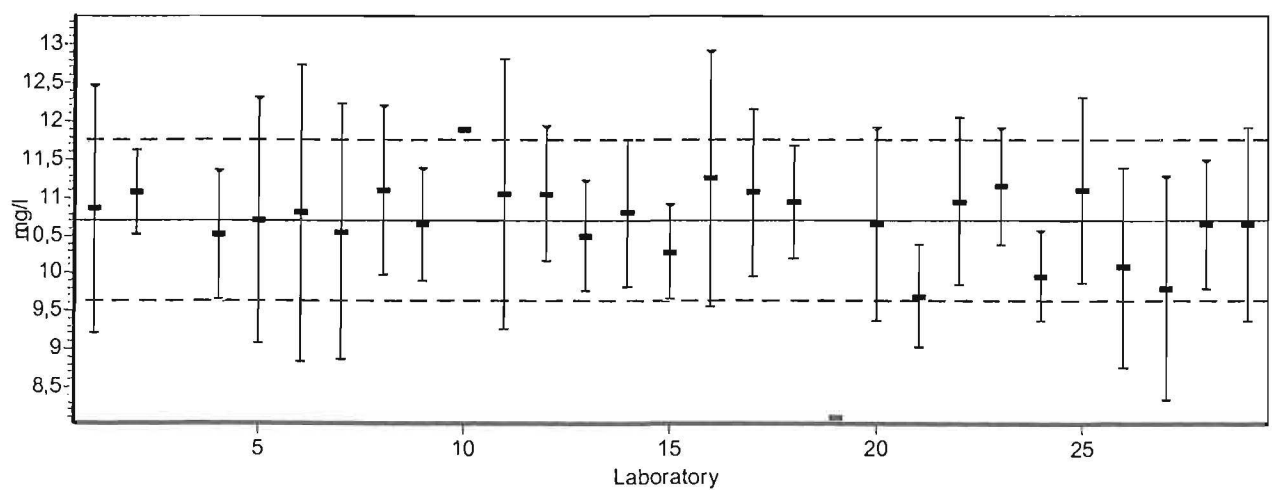
Näyte (Sample) V1

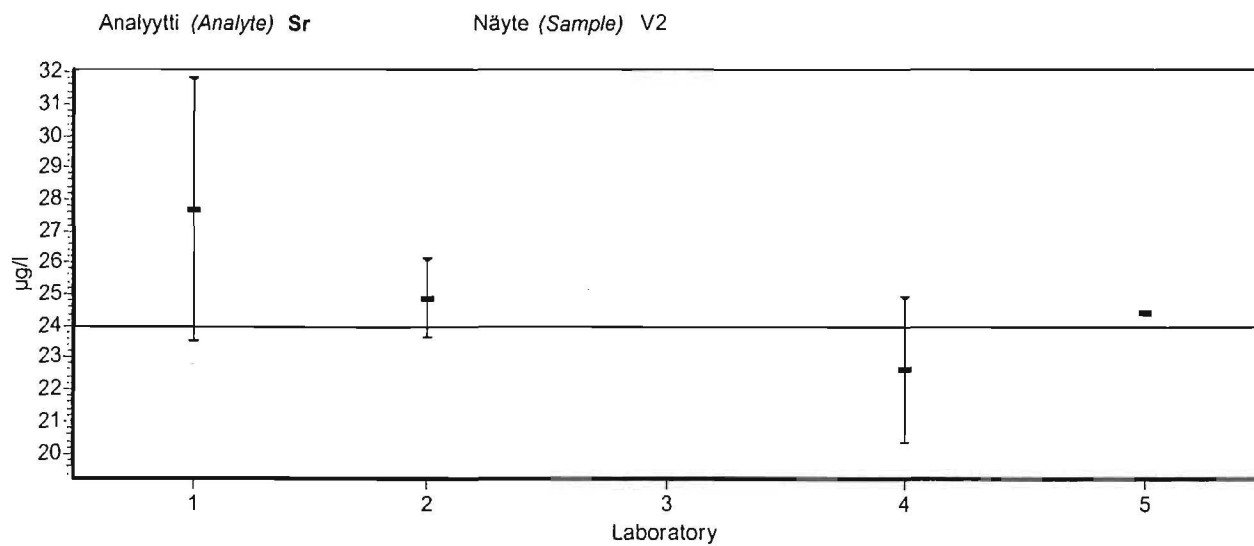
Analyytti (Analyte) **Pb**

Näyte (Sample) V2

Analyytti (Analyte) **SO4**

Näyte (Sample) V1





LIITE 10. YHTEENVETO z - ARVOISTA

Appendix 10. Summary of the z scores

Analyte	Sample\Lab	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Ca	V1	A	A	A	A	A	A	N	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Cd	V2	A	A	.	A	A	A	A	A	A	.	.	p	A	A	A	A	.	A	.	n	n	A	A
Cl	V1	A	A	p	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	P	A	A	A	A	A	A
Fe	V2	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	.	A	A	P	P	A	A	A	A	n
Mg	V1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	N	n	A	A
Na	V1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	.	A	A	A	A
NO3	V1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	P	n	A	A	A	A	N
Pb	V2	p	A	.	A	A	N	A	A	A	.	.	A	A	A	A	A	.	A	.	n	A	A	A
SO4	V1	A	A	.	A	A	A	A	A	A	p	A	A	A	A	A	A	A	A	N	A	A	A	A
Sr	V2
% Accredited		89 yes	100 yes	83 yes	100 yes	100 yes	89 yes	89 yes	100 yes	100 yes	86 yes	100 yes	89 yes	100 yes	100 yes	100 yes	100 yes	57 yes	78 yes	83 yes	67 yes	78 yes	100 yes	78 yes
Analyte	Sample\Lab	24	25	26	27	28	29	%																
Ca	V1	A	P	p	p	A	A	86																
Cd	V2	A	A	A	A	N	.	83																
Cl	V1	A	A	A	A	A	A	93																
Fe	V2	A	A	A	A	A	A	89																
Mg	V1	A	A	A	A	A	.	93																
Na	V1	A	P	A	A	A	.	96																
NO3	V1	A	A	A	A	A	A	90																
Pb	V2	A	p	A	n	P	.	74																
SO4	V1	A	A	A	A	A	A	93																
Sr	V2																	
% Accredited		100 yes	67 yes	89 yes	78 yes	78 yes	100 yes																	

A - accepted ($-2 \leq Z \leq 2$), p - questionable ($2 < Z \leq 3$), n - questionable ($-3 \leq Z < -2$), P - non-accepted ($Z > 3$), N - non-accepted ($Z < -3$),

%* - percentage of accepted results

Totally accepted, % In all: 89 In accredited: 90

Kuvailulehti

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus (SYKE)		Julkaisu-aika Helmikuu 2005
Tekijä(t)	Irma Mäkinen, Olli Järvinen, Kaija Korhonen, Teemu Näykki ja Markku Ilmakunnas		
Julkaisun nimi	Pätevyyskoe 3b/2004 (Epäorgaaniset yhdisteet vedestä)		
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut			
Tiivistelmä	<p>Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti maaliskuussa 2004 pätevyyskokeen epäorgaanisia yhdisteitä vesistä määrittäville ympäristölaboratorioille. Pätevyyskoe oli osa EU/CoEPT- hanketta "Comparability of the Operation and Evaluation Protocols of European Proficiency Testing Schemes". Pätevyyskokeessa määritettiin sertifioituista vertailumateriaaleista kloridi, sulfaatti, nitraatti, natrium, kalsium, magnesium, rauta, kadmium, lyijy ja strontium. Pätevyyskokeeseen osallistui 29 laboratoriota</p> <p>Vertailuarvona käytettiin laboratorioiden tulosten robusti-keskiarvoa. Poikkeuksena oli strontiumin määrittäminen, jossa vertailuarvona käytettiin sertifioitua pitoisuutta osallistujien pienen lukumäärän vuoksi.</p> <p>Pätevyyskokeessa tulosten keskihajonta oli yleensä pienempi kuin 10 %. Eri analyysimenetelmillä saatujen tulosten väliset erot eivät olleet merkitseviä. Koko tulostulokseista oli tyydyttäviä tuloksia 89 %.</p> <p>Laboratorioiden ilmoittamissa mittausepävarmuuksissa esiintyi jonkin verran vaihtelua, joka oli itse laboratorion riippuvaista eikä niinkään arviointimenetelmästä.</p> <p>EU/CoEPT-hankkeen alustavien tulosten perusteella voidaan todeta, että vertailuarvo määrittäminen on suhteellisen yhteneväistä eri eurooppalaisten järjestäjien kesken. Myös eri laboratorioiden toimittamat tulokset olivat yhteneväisiä eri Euroopan maissa. Harmonisoinnin tarvetta eri pätevyyskokeiden järjestäjien kesken esiintyy edelleen kriteerien asettamisessa pätevyyden arvioimiseksi.</p>		
Asiasanat	ympäristölaboratoriot, pätevyyskoe, vertailukoe		
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristökeskuksen moniste 313		
Julkaisun teema			
Projekti-hankkeen nimi ja projektinumero			
Rahoittaja/ toimeksiantaja			
Projekti-ryhmään kuuluvat organisaatiot			
	ISSN 1455-0792	ISBN 952-11-1905-5	
	Sivuja 38	Kieli Suomi	
	Luottamuksellisuus Julkinen	Hinta	
Julkaisun myynti/ jakaja	Suomen ympäristökeskus, asiakaspalvelu sähköpostiosoite: neuvonta.syke@ymparisto.fi puh. (09) 4030 0119, telefax (09) 4030 0190		
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus, PL 140, 00251 Helsinki		
Painopaikka ja -aika	Helsinki 2004		
Muut tiedot			

Documentation page

Publisher	Finnish Environment Institute (SYKE)	Date	February 2005
Author(s)	Irma Mäkinen, Olli Järvinen, Kaija Korhonen, Teemu Näykki and Markku Ilmakunnas		
Title of publication	Proficiency test 3b/2004 (Inorganic determinants in water)		
Parts of publication/ other project publications			
Abstract	<p>On March 2004 the samples were distributed for the determination of chloride, sulphate, nitrate, sodium, calcium, magnesium, iron, cadmium, lead and strontium from water. The proficiency test was carried out in the frame work of the EU/CoEPT project "Comparability of the Operation and Evaluation Protocols of European Proficiency Testing Schemes". The samples were the certified reference materials. In total, 29 laboratories participated in the proficiency test.</p> <p>The average concentration, the robust mean value, the robust standard deviation and the coefficient of variation were calculated from the reported data.</p> <p>The performance of the participants was evaluated by using z scores. The results were satisfied ($z \leq 2$), if they deviated less than 10 %- 20 % from the assigned value (the robust-mean of the data) at 95 % confidence level.</p> <p>Over a half of the participants (69 %) reported the method uncertainty (95 % confidence level). Some high measurement uncertainties were reported.</p> <p>In this comparison 89 % of the results were satisfied when the deviation of 10 %- 20 % from the assigned value was accepted.</p> <p>According to the preliminary results of the EU/CoEPT project it was obvious, that there was a good agreement between the assigned values obtained by different European PT providers. However, there was still some differences in performance rating. Harmonization of performance rating is needed in future.</p>		
Keywords	water analysis, environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparisons		
Publication series and number	Suomen ympäristökeskuksen moniste 313		
Theme of publication			
Project name and number, if any			
Financier/ commissioner			
Project organization			
	ISSN 1455-0792	ISBN 952-11-1905-5	
	No. of pages 38	Language Finnish	
	Restrictions Public	Price	
For sale at/ distributor	Finnish Environment Institute, Customer service E-mail: neuvonta.syke@ymparisto.fi tel. 358 9 4030 0190, fax 358 9 40300 190		
Financier of publication	Finnish Environment Institute, P.O.Box 140, FIN-00251 Helsinki, Finland		
Printing place and year	Edita Prima Ltd, Helsinki 2004		
Other information			

Presentationssblad

Utgivare	Finlands Miljöcentral (SYKE)	Datum februari 2005
Författare	Irma Mäkinen, Olli Järvinen, Kaija Korhonen, Teemu Näykki och Markku Ilmakunnas	
Publikationens titel	Provningsjämförelse 3b/2004 (organiska analyser i vatten)	
Publikationens delar/ andra publikationer inom samma projekt		
Sammandrag	<p>Under Mars 2004 genomförde Finlands Miljöcentral en provningsjämförelse, som omfattade bestämning av organiska föreningar i vatten (klorid, sulfat, nitrat, natrium, kalsium, magnesium, järn, kadmium, bly och strontium). Provningsjämförelsen ingick som del i projektet EU-CoEPT "Comparability of the Operation and Evaluation Protocols of European Proficiency Testing Schemes". Provet var certifierade referensmaterial, som sändes ut till 30 laboratorier.</p> <p>Standardavvikelsen av resultaten var i huvudsakligen mindre än 10 %. Resultaten värderades med hjälp av z-värden. Beräkningen av z-värdena baserade sig på totalstandardavvikelser, som sattes till 10-20 % (95 % sannolikhetsnivå). Robust-medelvärde användes som referensvärde (<i>the assigned value</i>). I provningsjämförelsen var 89% av resultaten nöjaktiga.</p> <p>På basen av preliminära resultat i EU/CoEPT projektet, var bestämning av referensvärde sammanfallande mellan olika europeiska anordnanden av provningsjämförelser. Även resultaten av olika laboratorier var jämförbara. Det finns ännu behov av harmonisering vid sättnig av kriterier för värdering av resultaten.</p>	
Nyckelord	vattenanalyser, provningsjämförelse, miljölaboratorier, vattenlaboratorier	
Publikationsserie och nummer	Suomen ympäristökeskuksen moniste 313	
Publikationens tema		
Projektets namn och nummer		
Finansiär/ uppdragsgivare		
Organisationer i projektgruppen		
	ISSN 1455-0792	ISBN 952-11-1905-5
	Sidantal 38	Språk Finska
	Offentlighet publik	Pris
Beställningar/ distribution	Finlands miljöcentral, informationstjänsten neuvonta.syke@ymparisto.fi Tfn (09) 4030 0119, fax (09) 4030 0190	
Förläggare	Finlands miljöcentral, PB 140, 00250 Helsingfors	
Tryckeri/ tryckningsort och -år	Helsingfors 2004	
Övriga uppgifter		

ISSN 1455-0792
ISBN 952-11-1905-5